

ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2001 г. Ю. С. Геншафт, В. А. Цельмович, А. К. Гапеев

Объединенный институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, г. Москва

Поступила в редакцию 05.06.2000 г.

Проведено изучение плавления и кристаллизации базальтовой и перидотитовой систем с разными добавками металлической и оксидных форм железа при температурах от 1150 до 1400°C и общем атмосферном давлении. Кислородный режим задавался материалом контейнера, исходной шихтой образца и дополнительным твердофазным буфером, перекрывающим свободный доступ воздуха к образцу. Поведение металлического железа существенно зависит от валового состава системы, летучести кислорода и температурных условий. Исследования показывают, что в железосодержащих силикатных системах возможно выделение металлического железа при температурах ниже ликвидуса систем. Силикатный расплав растворяет железо прежде всего в оксидной форме и в условиях буфера IW происходит восстановление металлического железа, пересыщение им расплава с последующим его расслоением и выделением сферических частиц металлического железа. Содержание железа в расплаве увеличивается при более высоких летучестях кислорода pO_2 . Увеличение содержания оксида титана в системе приводит к увеличению растворимости в расплаве железа. В первом приближении распределение Ni между металлической и силикатной фазами подчиняется известному коэффициенту распределения. Вместе с тем, содержание никеля в металлическом железе зависит от валового состава системы (концентрации никеля в системе) и от летучести кислорода.

Формы существования железа в силикатных системах представляют большой интерес в свете представлений о существенно железном составе металлических ядер планет. [Джекобе, 1979]. Среди различных гипотез образования планетного ядра на сегодняшний день, по-видимому, наиболее обоснованными являются те, которые рассматривают различный по длительности процесс эволюции протопланетного вещества в ходе его аккреции, разогрева и дифференциации. В ходе дифференциации первично однородной планеты происходит ее разделение на богатую железом - наиболее распространенный в горных породах тяжелый элемент - составляющую и на остаточный силикатный субстрат, дальнейшая эволюция которого приводит к формированию оболочек мантии и коры. Термодинамические и геохимические аспекты формирования железистых ядер планет рассмотрены А.Е.Рингвудом, О.Л.Кусковым и др. [Ringwood, 1979; Кусков, Хитаров, 1982; Sims et al., 1990; Кусков, Кронрод, 1998; Kramers, 1998]. Практически во всех гипотезах образования земного ядра рассматривается стадия частичного или полного переплавления протопланетного субстрата [Добрецов, 1980]. При этом не так важно, была ли аккреция планеты гомогенной или гетерогенной, то есть вещество протопланеты уже содержало какие-то объемы металлического железа и его соединений (или твердых растворов), так как даже при наличии только силикатного расплава в нем должно происходить

растворение железистых компонентов системы с последующей кристаллизацией при изменении РТ условий.

Для оценок достоверности тех или иных гипотез образования железного ядра необходимо знать некоторые критические параметры процесса разделения системы на железистую и силикатную составляющие. С этой целью было проведено изучение плавления и кристаллизации базальтовой и перидотитовой систем с разными добавками металлической и оксидных форм железа при высоких температурах и общем атмосферном давлении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Плавление и кристаллизация образцов проводились в лабораторной высокотемпературной горизонтальной печи в интервале температур 1150-1400°C, точность поддержания температуры за время эксперимента - не хуже $\pm 10^\circ\text{C}$. Нагрев осуществлялся с помощью силитовых электрических нагревателей, окружающих алундовую трубку, диаметром 15 мм, в центральной части которой в специальном тугоплавком контейнере находился в воздушной среде порошкообразный образец. Время выдержки образца менялось от 20 мин при максимальной температуре опыта (1400°C) до 60 мин при температуре 1150°C. После выдержки при заданной температуре образец охлаждался

вместе с печью путем отключения электрического тока.

Кислородный режим задавался материалом контейнера, исходной шихтой образца и дополнительным твердофазным буфером, перекрывающим свободный доступ воздуха к образцу. Контейнеры представляли собой горизонтально расположенную алундовую трубочку длиной 15 мм и диаметром 5 мм, в которую набивался образец, или вертикально стоящие тигельки из алунда, кварца, SiC, железа, графита. Использовались также составные контейнеры, внутренняя часть которых изготавливалась из указанных материалов, а наружная – из графита. Тигли закрывались крышками, изготовленными из железа или другого материала. В качестве буфера использовались пробки из порошка Fe или Ni, которые закрывали открытые части контейнера с образцом. В результате окисления буфер фактически представлял собой систему “металл-оксид”, то есть NNO (никель-оксид никеля) или IW (железо-вюстит).

Исходные образцы представляли собой тонкоистертые порошкообразные смеси пикритобазальта № 349 и перидотита с металлическим железом, гематитом, никелем и пикроильменитом № 1858 в разных весовых соотношениях. Образцы горных пород и пикроильменита использовались авторами ранее в экспериментальных исследованиях [Геншафт и др., 1999, 2000].

Изучение химического состава минеральных фаз после опытов проводилось на рентгеноспектральном микроанализаторе “Камебакс” [Цельмович и др., 1997]

Условия проведенных экспериментов и основная ассоциация новообразованных фаз приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Выполненные эксперименты показали, что поведение металлического железа существенно зависит от валового состава системы, летучести кислорода и температурных условий. Оценка температур равновесия кристаллизующегося оливина с расплавом по известным минеральным термометрам (расчеты велись по программам TPF и составленным С.К. Симаковым) показала, что за время эксперимента 20–60 мин между расплавом и кристаллизующимися фазами достигается равновесие. Расхождение между установленными в экспериментах температурами и расчетными величинами не превышает $\pm 25^\circ\text{C}$.

В алундовых контейнерах при всех температурах в базальтовых системах сфероидных выделений железа не наблюдалось. Происходило растворение железа в силикатном расплаве и кристаллизация шпинели. Состав последней в значительной

мере зависел от места кристаллизации: вблизи стенки контейнера образовывалась низкожелезистая глиноземистая шпинель. По мере удаления к центральным областям образца шпинель становилась менее глиноземистой и значительно более железистой. Соответственно этому менялся и состав расплава из-за его контаминации материалом контейнера (алунд кроме глинозема содержал значительные количества оксида кремния). Характерное изменение состава шпинели от стенки алундового контейнера к центральной части образца при переходе через зону массовой и закалочной кристаллизации шпинели к области чистого стекла с отдельными кристаллами шпинели показано в табл. 2. На расстоянии 650 мкм от стенки контейнера в кристаллизующейся шпинели резко уменьшается содержание глинозема и возрастает концентрация оксида железа, тогда как содержание оксида магния меняется незначительно.

В этом же направлении растет доля Fe^{+3} в шпинели (табл. 2), то есть увеличивается летучесть кислорода. С неоднородным распределением этого физико-химического параметра следует связывать и неоднородное распределение по объему образца различных фаз, прежде всего, шпинели разного состава и новообразованного металлического железа и его сплава с никелем.

Детальное изучение состава фаз вдоль Fe буфера в одном из опытов с образцом “перидотит + 20%Fe + 20%Ил” в контейнере из SiC при температуре 1400°C показало, что вдоль буфера устанавливается градиент летучести кислорода. С внешней стороны, у открытого конца контейнера обнаружена ассоциация магнетит+фаялит, что, очевидно, соответствует буферным условиям кварц + фаялит + магнетит (QFM). При движении вдоль буфера внутрь, в сторону образца, содержание железа в оливине уменьшается, появляется шпинель (ульвошпинель), пикроильменит (26% гейкилита, гематита нет в твердом растворе), стекло и рутил. Содержание форстерита в оливине достигает 85%. Этой минеральной ассоциации отвечает летучесть кислорода не выше буфера железо-вюстит (IW). В объеме образца в этом эксперименте определены новообразованные оливин, титаномагнетит, рутил, ильменит (табл. 3), мелкие сфероидные выделения металлического железа.

Во всех опытах температура была заведомо ниже температуры плавления металлического железа. Тем не менее отчетливо наблюдаются признаки “подплавления” или растворения исходных частиц железа: коррозия, округлые формы, поры (рис. 1). Новообразованные выделения металлического железа имеют сферическую форму и размеры от первых микрон до десятка мкм. В опытах без добавок никеля примеси в шариках

Таблица 1. Условия экспериментов и фазовый состав продуктов кристаллизации различных по составу силикатных смесей

T, °C	Контейнер и буфер	Фазовый состав
Базальт + 20%Fe		
1200	алундовая трубка	Ст + Ол + Шп + корродиров. Fe
1250	»	Ст + Ол + Шп (+ корродиров. Fe)
1300	»	Ст + Шп + корродиров. Fe
1350	»	Ст + Шп + корродиров. Fe
1400	»	Ст + Шп*
Базальт + 20%Fe + 10%Fe ₂ O ₃ + 20%Ил		
1150	алундовая трубка	Ил замещается Мт
1200	»	Ст + Шп + Ол (Ил замещается Ti-Мт)
1250	»	Ст + Ол + Шп
1300	»	Ст + Ол + Шп
1300	графит	Ст (без Fe) + Ол
1300	SiC, буфер IW	Ст + Ол + Fe (шарики)
Базальт + 20%Ил + 10%Fe		
1300	алундовая трубка, буфер IW	Ст + Шп
Базальт + 20%Ил + 5%Fe + 2%Ni		
1300	Fe в графите	Ст (без Fe) + Fe (шарики)
1300	SiC в графите	Ст (без Fe) + Fe (шарики)
1300	алунд в Fe в графите	Ст + Fe (шарики)
1300	SiC в графите	Ст + Fe (шарики)
Перидотит + 20%Ил + 20%F		
1400	SiC, буфер IW	Ол + Рут + Ил + Шп
Перидотит + 20%Ил + 10%Fe + 10%Ni		
1300	алунд, буфер IW	Ол + Рут + Ст? + Fe (шарики)
1300	»	Ол + Рут + Шп + Ил + Fe (шарики)

Примечание. Ст – стекло, Ол – оливин, Шп – шпинель, Рут – рутил, Ил – ильменит, Мт – магнетит, Ti-Мт – титаномagnetит.

Fe не превышают сотых или первых десятых %. Введение в исходную шихту порошка металлического никеля приводит к образованию твердых растворов Fe-Ni. При этом содержание Ni явно зависит от окислительных условий в среде кристаллизации: в условиях сфероидных выделений металлического железа в присутствии буфера IW содержание Ni максимально и достигает 40–45 мас. % в перидотитовой системе и 28 мас. % – в базальтовой. В условиях начальной коррозии исходных частиц Fe и относительно высокой летучести кислорода содержание Ni минимально и составляет от долей % до первых %. В опытах с графитовой оболочкой контейнера по вертикали устанавливается градиент летучести кислорода (нарастание p_{O_2} от условий буфера IW до QFM), отслеженный концентрацией Ni в Fe частицах: в верхних частях образца в базальтовой системе содержание Ni составляет в разных опытах от 10 до 30 мас. %, тогда как у дна – не более первых десятых %. В кварце-

вом контейнере максимальное содержание Ni устанавливается в выделениях Fe, максимально удаленных от дна и стенок контейнера.

Содержание Fe в расплаве также зависит от летучести кислорода. В сильно восстановительных условиях, создаваемых графитовым контейнером или изготовленным из SiC, стекло в базальтовой системе почти не содержит железа. Максимальная концентрация FeO* в стекле установлена для базальтовой системы в кварцевом контейнере. Эта величина для графитового, алундового и кварцевого контейнеров с внешней графитовой оболочкой составляет 0.28, 10.42 и 15.67 мас. % FeO* соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большинство экспериментальных работ, моделирующих разделение силикатного и металлического железистого расплавов, выполнялось при

Таблица 2. Химические составы шпинели из разных зон плавления образца “базальт + 20%Fe + 20%Ил”, 1300°C, алундовый контейнер. Все железо в виде FeO*

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	0.59	0.28	0.14	1.87	0.08	0.18	49.53	47.83
TiO ₂	0.37	0.86	1.48	2.06	2.03	2.03	3.80	5.51
Al ₂ O ₃	57.35	39.78	25.17	19.16	16.45	15.50	22.85	18.57
Cr ₂ O ₃	0.17	2.46	3.26	0.31	3.63	2.16	0.03	0.03
FeO*	22.92	40.41	50.96	59.46	64.26	66.84	12.89	14.24
MnO	0.04	0.12	0.13	0.09	0.12	0.09	0.07	0.12
MgO	18.39	11.62	13.02	11.29	10.56	9.61	7.32	7.85
CaO	1.02	0.20	0.19	0.11	0.04	0.00	4.80	6.91
Сумма	100.86	95.74	94.35	94.35	97.16	96.40	97.69	101.07
Fe ⁺³	0.21	0.50	0.91	1.04	1.18	1.24	—	—
Fe ⁺²	0.29	0.50	0.42	0.56	0.54	0.59	—	—

Примечание. 1–6 – шпинель, 7, 8 – стекло; 1, 7 – у стенки контейнера, 2 – 200 мкм от стенки, 3, 4 – край массовой кристаллизации шпинели вдали от стенки, размер зерен ≤ 10 мкм, 5 – область закалочной кристаллизации, 6, 8 – область чистого стекла, 650 мкм от стенки и 200 мкм от края массовой кристаллизации. Fe⁺³, Fe⁺² – расчет только для шпинели по балансу заряда и кристаллохимии на 3 катиона.

температурах выше температуры плавления чистого железа или его эвтектики с другими компонентами изучаемой системы [Zetzer, Vityazev, 1996; Маракушев, 1999, Борисов, Сенин, 1996]. В данном случае, особенно для перидотитовых систем, температуры были значительно ниже ликвидуса металлической и силикатной фаз. Тем не менее наблюдается капельное (сфероидное) выделение металлического железа. Судя по данным микрозондирования, содержание примесей в нем не превышало нескольких десятых %. Следовательно, нет оснований предполагать образование жидкой металлической фазы эвтектического состава, как это предполагается в опытах А.А.Маракушева и др. [Маракушев, 1999]. Признаки растворения исходных кусочков металлического железа,

корреляция количества капельных выделений с pO₂, с валовым составом системы – все это наводит на мысль о выделении металлического железа из пересыщенного силикатного расплава в восстановительных условиях.

В восстановительных условиях силикатный расплав становится пересыщенным по отношению к металлическому железу, и система расслаивается. Результатом расслоения является выделение частиц железа сферической формы, которая указывает именно на расслоение расплава, а не на преобразование в твердой фазе. Аналогичной формы выделения железа из базальтового расплава при 1300°C наблюдались в других экспериментах [Маракушев, 1999; Рябчиков и др., 1999]. Авторы этих работ считают, что снижению температуры плавления железа способствуют примеси углерода, платины, кремния и других элементов. Однако низкая концентрация примесных атомов в твердом растворе (содержание Fe более 94%) вряд ли может снизить температуру плавления железа более чем на 200°C.

Предлагаемый механизм является альтернативным выделению металлической фазы из перегретого силикатного расплава в условиях квазипостоянной летучести кислорода [Геншафт и др., 1997] (рис. 2). Очевидно, в присутствии металлического железа в системе окислительные условия близки к буферу железо-вюстит. Согласно данным [Арискин и др., 1992], линии изоконцентраций FeO в расплаве и буферных равновесий имеют разные наклоны в координатах T-pO₂. Тогда при некотором охлаждении системы и сохранении буферных условий эксперимента силикатный расплав оказывается пересыщенным относительно вюstitа и из расплава будет выделяться

Таблица 3. Химические составы (мас. %) фаз в опыте с образцом “перидотит + 20%Fe + 20% Ил”, 1400°C, контейнер из SiC с Fe буфером. Все железо в виде FeO*

	Ол	Ti-Мт	Ил	Рутил
SiO ₂	40.36	0.02	0.41	0.95
TiO ₂	0.04	31.91	54.80	71.90
Al ₂ O ₃	0.00	3.42	0.48	1.72
FeO*	10.83	41.45	39.76	12.57
MnO	0.07	0.27	0.20	0.07
MgO	48.30	8.88	5.25	8.83
CaO	0.03	0.00	0.08	0.03
Cr ₂ O ₃	0.00	11.69	1.09	1.59
Сумма	99.61	97.65	102.06	97.66

Примечание. Ол – оливин, Ti-Мт – титаномагнетит, Ил – ильменит.

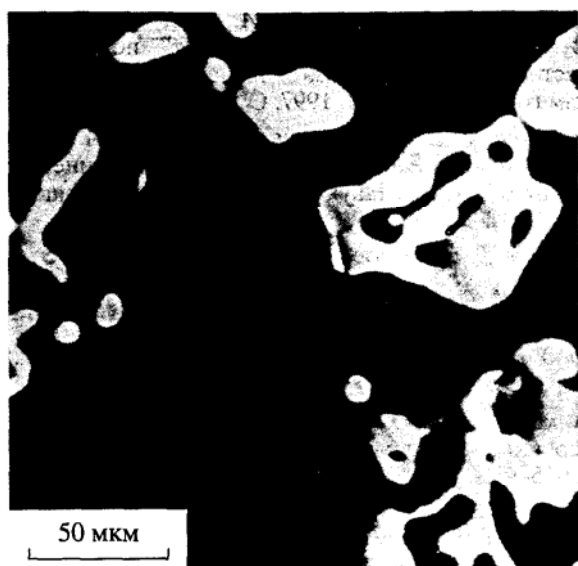


Рис. 1. Микрофотография корродированных ("оплавленных") частиц и шарообразных выделений Fe в опыте с системой "базальт + 20% Ил + 10% Fe + 10% Fe₂O₃" при 1400°C.

металлическое железо (рис. 2). В системах с добавками ильменита содержание железа в расплавах было большим, чем только при добавлении к породе чистого железа. Это свидетельствует о том, что в присутствии титана растворимость железа в силикатном расплаве увеличивается. Скорее всего, происходит растворение железа в оксидных формах. Во всяком случае в условиях повышения летучести кислорода расплав обогащается железом.

В относительно окислительных условиях ($p_{O_2} > IW$) даже при максимальных температурах опыта и в системах с большими содержаниями Fe в металлической и оксидной формах металлическое железо не выделяется, а кристаллизуется высокожелезистая шпинель. Так, при 1400°C расплав базальта содержит шпинель с 20.2% Al₂O₃, 51.8% FeO*, 14.2% MgO, 11.7% Cr₂O₃. Вблизи пор содержание FeO* в шпинели колеблется от 51 до 38%.

Распределение никеля, железа между силикатной и металлическими фазами в метеоритах подчиняется правилу Прайора, согласно которому общее повышение содержания железа приводит к уменьшению железистости силикатов и содержанию никеля в металлической фазе [Додд, 1986]. Однако это правило справедливо для сходных физико-химических условий кристаллизации силикат-железной системы. При изменении летучести кислорода могут возникать значительные отклонения [Маракушев, 1999]. В наших экспериментах содержание Ni в железных обособлениях в первую очередь зависит от p_{O_2} и от общего содержания Ni в системе. Максимальные concentra-

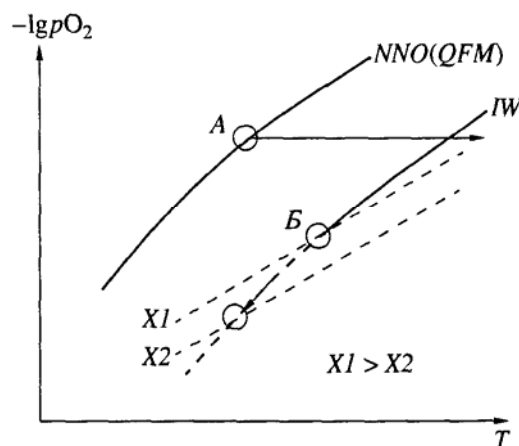


Рис. 2. Принципиальная схема условий выделения металлического железа в силикатной системе на диаграмме "температура – летучесть кислорода" (в условных шкалах) при изобарическом перегреве расплава (А) или при охлаждении расплава в условиях буфера IW. X1 и X2 – изоконцентрационные линии содержания FeO в силикатном расплаве (Б).

ции получены в перидотитовой системе с 10 мас.% Ni в исходной смеси. С этим никелистым железом (Ni 40–45%) ассоциирует оливин (Fo₈₇), содержащий 0.42 мас.% NiO. Грубые оценки показывают, что коэффициент распределения Ni и Fe между металлическим железом и оливином близок к 130–140, что хорошо согласуется с Kd, приведенным в работе [Борисов, Сенин, 1996].

Следует отметить, что в перидотитовых системах, содержащих изначально ильменит, кристаллизовался рутил, часто ассоциирующий с выделениями металлического железа. Обычно рутил является продуктом окислительного распада ильменита. В данном случае в результате восстановления железа сильно повышается химический потенциал оксида титана и также кристаллизуется рутил. Для него характерны высокие содержания FeO* (6.8–14.3), Al₂O₃ (1.5–2.2), MgO (8.0–11.0), Cr₂O₃ (0.7–2.4). Обычно такой примесный состав свойственен рутилам из кимберлитов и алмазоносных пород [Ляхович, 1996]. В данном случае следует предположить, прежде всего, влияние на состав этого минерала валового состава кристаллизующейся системы, температуры и p_{O_2} . Во всяком случае, такой состав рутила не указывает на его барофильность. Ранее авторы пришли к подобному выводу относительно магнезиальности и хромистости ильменита [Геншафт и др., 1999; Геншафт и др., 2000].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что в железосодержащих силикатных системах возможно выделение металлического железа при

температурах ниже ликвидуса систем. Силикатный расплав растворяет железо, прежде всего, в оксидной форме, и в условиях буфера IW происходит восстановление металлического железа, пересыщение им расплава с последующим его расслоением и выделением сферических частиц металлического железа. Содержание железа в расплаве увеличивается при более высоких летучестях кислорода pO_2 . Увеличение содержания оксида титана в системе приводит к увеличению растворимости в расплаве железа. В первом приближении распределение Ni между металлической и силикатной фазами подчиняется известному коэффициенту распределения. Вместе с тем, содержание никеля в металлическом железе зависит от валового состава системы (концентрации никеля в системе) и от летучести кислорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы приносят благодарность В.И. Фонареву за предоставление программы расчета параметров минеральных равновесий TPF и С.К. Симакову за составленный им пакет программ для аналогичных расчетов. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 99-05-64890.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арискин А.А., Борисов А.А., Бармина Г.С. Моделирование равновесия железо-силикатного расплава в базальтовых системах // *Геохимия*. 1992. № 9. С. 1231–1240.
- Борисов А.А., Сенин В.С. Равновесие силикатных расплавов с металлической фазой состава NiFePt: экспериментальное исследование // *Геохимия*. 1996. № 11. С. 1045–1054.
- Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К. Кристаллизация Fe-Ti оксидных минералов в системе "базальт-ильменит" при высоких давлениях и температурах // *Физика Земли*. 1999. № 2. С. 25–34.
- Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К. Пикроильменит – факторы, определяющие его состав // *Докл. РАН*. 2000. Т. 373. № 3. С. 377–381.
- Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К. Об оценке pO_2 в системе "базальт-ильменит" по появлению восстановленного железа // *Палеомагнетизм и магнетизм горных пород*. М. 1997. С. 29–30.
- Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К., Солодовников Г.М. Значение Fe-Ti оксидных минералов в науках о Земле // *Наука и технология в России*. 1999. № 2. С. 12–15.
- Джекобс Дж. Земное ядро. М.: Мир. 1979. 305 с.
- Добрецов Н.Л. Введение в глобальную петрологию. Новосибирск: Наука. 1980. 200 с.
- Додд Р.Т. Метеориты. Петрология и геохимия. М.: Мир. 1986. 384 с.
- Кусков О.Л., Кронрод В.А. Модель химической дифференциации Луны // *Петрология*. 1998. Т. 6. № 6. С. 615–633.
- Кусков О.Л., Хитаров Н.И. Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли. М.: Наука. 1982. 278 с.
- Ляхович В.В. Рутилы алмазоносных пород // *Докл. РАН*. 1996. Т. 346. № 4. С. 511–513.
- Маракушев А.А. Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. М.: Наука. 1999. 255 с.
- Рябчиков И.Д., Орлова Г.П., Бабанский А.Д., и др. Халькофильные металлы в процессах мантийного магмообразования и формирования ядра Земли // *Российский журнал наук о Земле*. 1999. Т. 1. № 6. С. 445–455.
- Цельмович В.А., Геншафт Ю.С., Ганеев А.К. Моделирование процессов кристаллизации ильменита при различных парциальных давлениях кислорода // *Физика Земли*. 1997. № 11. С. 46–57.
- Kramers J.D. Reconciling siderophile element data in the Earth and Moon, W isotopes and the upper lunar age limit in a simple model of homogeneous accretion // *Chem. Geol.* 1998. V. 145. P. 461–476.
- Ringwood A.E. Origin of the Earth and Moon. N.Y.: Springer. 1979. 295 p.
- Sims K.W.W., Newsom H.E., Gladney E.S. Chemical fractionation of the Earth's core and continental crust: clues from As, Sb, W and Mo // In: *Origin of the Earth*. Oxford: Oxford Univ. Press. 1990. P. 291–317.
- Zetzer J.I., Vityazev A.V. Experiment "Tzarev" and differentiation of chondrite bodies // *Earth, Moon, and Planets*. 1966. V. 72. P. 475–480.