

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАСПЛАВОВ Fe-C, Fe-Ni-C ПРИ ВЫСОКИХ P-T ПАРАМЕТРАХ И ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗА

Фёдоров И.И., Чепуров А.А., Багрянцев Д.Г.

Конструкторско-технологический институт монокристаллов СО РАН, г. Новосибирск

fedorov@crystal.nsisib.ru

Факс: 8(383-2) 33-22-59; тел.: 8(383-2) 33-38-45

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проекта 01-05-64697)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#faza-11

В связи с увеличивающимся числом находок включений металлического железа в природных алмазах высказываются предположения [1,2,3] о кристаллизации их из металло-углеродных расплавов. В связи с этим представляет интерес рассмотреть окислительно-восстановительные условия устойчивости металло-углеродных расплавов в мантии Земли. Нами рассчитаны области устойчивости расплавов Fe-C и Fe-Ni-C в координатах $T-f_{O_2}$ при давлении 60 кбар и экспериментально изучена кристаллизация алмаза при $P=55-60$ кбар, $t=1500-1550^\circ\text{C}$ из шихты $\text{Fe}_{0.36}\text{Ni}_{0.64}$ +графит с добавками NiO.

1. Термодинамические расчёты

Вычисление фугитивности кислорода буферных равновесий с участием металло-углеродных расплавов проводили относительно «стандартного» буферного равновесия железо-вюстит (IW) [4], что позволяет более надёжно сравнивать окислительно-восстановительные условия устойчивости расплавов относительно различных фаз и соединений железа.

Учитывая, что растворимость Ni в вюстите не значительна, химические уравнения, отвечающие равновесию IW и равновесиям с участием железосодержащих расплавов ([Fe]W) можно написать в виде:



Разницу между значениями f_{O_2} в равновесиях [Fe]W и буфера IW рассчитывали из уравнения:

$$\Delta \ln f_{O_2} = \ln f_{O_2}^{[\text{Fe}]W} - \ln f_{O_2}^{\text{IW}} = \frac{2[G_{S-\text{Fe}} - G_{L-\text{Fe}} - RT \ln(N_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}})]}{RT}$$

$G_{S-\text{Fe}}$, $G_{L-\text{Fe}}$ – мольная свободная энергия твёрдого железа (γ -фазы) и чистого жидкого железа, соответственно; N_{Fe} , γ_{Fe} – мольная доля и коэффициент активности железа в расплаве.

На рис.1 приведены рассчитанные кривые буферных равновесий металло-углеродных расплавов с алмазом и вюститом, а также кривые буферов CCO, INW [1], IW, IQF, WM [4]. Из рисунка видно, что металло-углеродные расплавы устойчивы в более окисленной обстановке, чем самородные металлы. При значениях, отвечающих областям между кривой IW и кривыми 1, 2 или 3, кристаллизуется вюстит, а при более низких значениях f_{O_2} – металлическое железо или Fe-Ni сплав. В зависимости от P-T параметров совместно с металлом или вюститом кристаллизуются алмаз или графит.

2. Экспериментальные исследования

Эксперименты проводили на аппаратах высокого давления типа «разрезная сфера» по методике, описанной в монографии [1]. В центральную, наиболее горячую зону, помещали источник углерода (графит), далее – Fe (30 вес.%) Ni (70 вес.%) + 3 вес.% графита с добавками NiO (10-50% от веса металла) и затем – затравочные кристаллы алмаза. Опыты проводили при давлении 50 ± 2 кбар, температуре $1500 \pm 20^\circ\text{C}$, длительности 20-70 часов.

Полученные результаты показали, что добавление в металло-углеродную шихту до 30 вес. % NiO не приводит к повышению P-T параметров синтеза алмаза и существенно не отражается на

особенностях кристаллизации. В синтезированных кристаллах присутствовали включения железа и вюстита. При добавлении в шихту 50 вес.% NiO синтеза алмаза и роста его на затравку не происходило. То есть для синтеза алмаза в металло-оксидно-углеродных системах с высоким содержанием оксидов требуются более высокие P-T параметры, по сравнению с металло-углеродными системами.

3. Обсуждение

В природных алмазах встречаются включения самородного железа и вюстита, причём иногда в виде совместных моно- или полифазных включений. На основании установленного во включениях парагенезиса железо+вюстит высказывалось предположение о кристаллизации алмазов в условиях, отвечающих буферу IW [5].

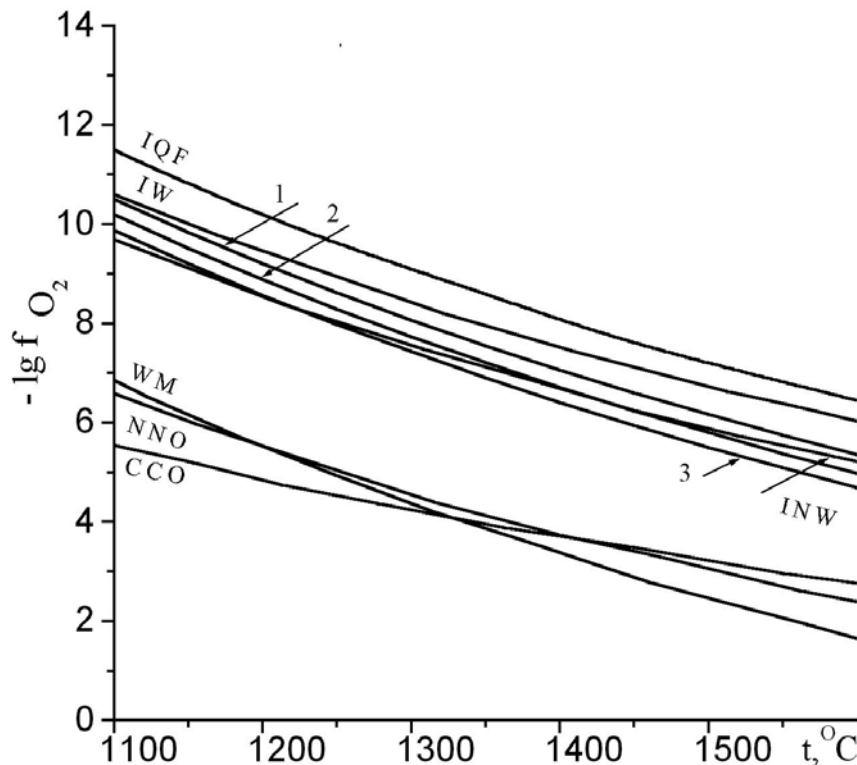


Рис. 1. Фугитивность кислорода буферных равновесий при 60 кбар.
 IQF – железо + кварц + фаялит, IW – железо + вюстит, INW – Fe (30вес.% Ni (70вес.%) + вюстит, WM – вюстит + магнетит, NNO – Ni+NiO, CCO – C+CO+CO₂,
 1 – (Fe,C,O) - расплав + алмаз + вюстит, 2 – (Fe_{0.7}Ni_{0.3},C,O) – расплав + алмаз + вюстит, 3 – (Fe_{0.3}Ni_{0.7},C,O) – расплав + алмаз + вюстит.

Полученные нами данные показывают, что, в зависимости от окислительно-восстановительной обстановки, из металло-углеродных расплавов может кристаллизоваться металл или вюстит. При кристаллизации металло-углеродных расплавов в открытой системе, в которой химический потенциал кислорода в расплаве поддерживается постоянным и определяется величиной фугитивности кислорода в системе, из расплава кристаллизуется одна из фаз – железо или вюстит. В закрытой системе или при достаточно быстрой кристаллизации расплава концентрация кислорода в нём изменяется. В зависимости от фугитивности кислорода в системе вначале из расплава кристаллизуется железо или вюстит, но на заключительном этапе обе эти фазы кристаллизуются совместно.

Для древней мантии были характерны высоковосстановительные условия, отвечающие значениям f_{O_2} , близкими к условиям равновесий с участием металлической Fe-Ni фазы, а с течением времени мантия становилась всё более окисленной [6,7]. Значения f_{O_2} равновесий с участием металло-углеродных расплавов близки буферу INW (рис.1). Поэтому можно

предположить, что кристаллизация алмазов в древней мантии Земли происходила из гетерогенных магматических расплавов, содержащих Fe и Ni в свободном состоянии, что снижало пороговые Р-Т параметры образования алмазной фазы.

Литература

1. Чепуров А.И., Фёдоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования // Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН. 1997. 196 с.
2. Горшков А.И., Янь Нань Бао, Бершов Л.В., Сивцов А.В., Лапина М.И. Включения самородных металлов и других минеральных фаз в алмазах из кимберлитовой трубки № 50 провинции Ляонин (Китай) // Геохимия. 1997. № 8. С.794-804.
3. Simakov, S.K. Redox state of Earth's upper mantle peridotites under the ancient cratons and its connection with diamond genesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V.62. С.1811-1820.
4. Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация мантии при плавлении // М.: Наука. 1986. 96 с.
5. Bulanova G.P. The formation of diamond // *Journ. Geochemical Exploration*. 1995. V.53. P.1-23.
6. Кадик А.А. Влияние окислительно-восстановительного состояния планетарного вещества на формирование углеродо-насыщенных флюидов в верхней мантии Земли // Вестник ОГГГН РАН, 1999, № 4(10)'99.
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/4-99/kadik.htm#begin
7. Kadik A., Pineau F., Litvin Yu., Jendzejewski N., Martinez I., Javoy M. Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity // *Goldschmidt 2000*, September 3-8, 2000. Journal of Conference Abstracts, UK: Cambridge Publications, 2000. V. 5(2). P.564.