АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЕОХИМИЧЕСКИМ И КОСМОХИМИЧЕСКИМ ПРОБЛЕМАМ

А. Борисов
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва.

Вестник ОГГГГН РАН № 5 (15)'2000 т.1
URL: *http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/magm1*

Хорошо известно, что благородные металлы при высоких температурах могут легко взаимодействовать с определенного рода веществом (серой, теллуром, мышьяком, расплавами свинца, олова, висмута, и т.д.). При низких значениях fO_2 благородные металлы могут реагировать не только со столь "экзотическими" субстанциями, но также и с кремнекислотой - основным компонентом силикатных расплавов. Например, в ходе исследований растворимости Pd и Au в силикатных расплавах методом петли, Борисов с соавторами [1, 2] обнаружил, что при условиях чуть восстановительнее буфера IW все эксперименты оказались неудачными в результате разрушения палладиевых или золото-палладиевых петель. Причиной этого оказалось взаимодействие Pd с SiO_2 расплава [1]. Действительно, температура эвтектики в системе Pd-Si составляет лишь 760°C, а эвтектический состав содержит около 16 ат.% Si. Очевидно, что при "нормальных рабочих" температурах (1300°C и выше) гораздо меньшая доля кремния может привести к разрушению капсулы или петли.

В нижеследующей дискуссии мы будем обозначать благородный металл как *металл* (Me), а его партнера по сплаву (который в чистом виде стабилен как оксид в условиях, где благородный металл стабилен как металл), как *металлоид* (Md). Металлоидом могут являться неметаллы, такие как Si, Ge, As, Bi и т.п., но также и металлы, такие как Fe, Co, Ni. По определению, кривая равновесия Me/(оксид Me) в поле T-fO_2 лежит в гораздо более окислительной области, чем таковая для равновесия Md/(оксид Md). Реакция Me с оксидом Md может быть записана как:

$$\text{Me (тв.)} + \text{MdO}_n \text{ (тв. или жид.)} = \text{=Me (жид. сплав MeMd)} + \text{+Md (жид. сплав MeMd)} + n/2\ O_2\ , \qquad (1)$$

с константой равновесия:

$$K_1 = (fO_2)^{n/2} \times a_{Me}^{сплав} \times a_{Md}^{сплав} / a_{MdOn} \times a_{Me}\ , \qquad (2)$$

где a_i - активность компонента i. Для чистого Me уравнение (2) может быть переписано как:

$$\lg fO_2 = 2/n \lg(K_1 \times a_{MdOn}) + +2/n \lg(a_{Me}^{сплав} \times a_{Md}^{сплав}). \qquad (3)$$

При постоянной активности оксида Md, летучесть кислорода, при которой твердый Me превращается в жидкий сплав MeMd, является функцией температуры. Подобные диаграммы плавления в координатах T-fO_2 могут быть построены двумя способами: либо путем расчета [3], если термодинамические данные известны, либо с помощью эксперимента [4].

На рис. 1 показана расчетная диаграмма плавления сплавов Pt-Fe в равновесии с силикатным расплавом с постоянной концентрацией FeO = 10 мол. % (см. детали в [3]). Тренд A-B ясно демонстрирует, что даже при постоянно понижающейся температуре можно представить себе ситуацию плавления исходно твердого сплава. Восстановительный агент в данном случае не определен: это может быть и некий H_2-содержащий глубинный флюид, и быстрая декомпрессия углерод-содержащего расплава, или иное временное резкое понижение fO_2. Мы бы предложили термин *"редокс плавление",* чтобы подчеркнуть процесс, в котором именно летучесть кислорода, а не температура является фактором, ответственным за плавление исходно твердой фазы. Если капельки сплава Pt-Fe будут достаточно малы, они легко переуравновесятся после "нормализации" fO_2 и будут иметь состав, соответствующий T-fO_2-условиям в точке B. Попытки же реконструировать температуру плавления, используя солидус фазовой диаграммы Pt-Fe, приведут к существенно завышенным оценкам.

На рис. 2 мы привели пример построения диаграммы плавления Pd-Si экспериментальным путем [4]. Эксперименты выполнены в 1-атм трубчатой печи с контролируемой fO_2 (точность определения $\lg fO_2 = \pm 0.1$). Короткие отрезки Pd проволоки (чист. 99,9% и диам. 0.025 mm) помещались в кварцевый тигелек, заполненный пудрой SiO_2 (чист. 99.99%). Кремнекислота предварительно была обращена в кристобалит путем выдержки около часа при высокой температуре. Тигель был подвешен в горячей зоне печи при данных температуре и fO_2 в течении 30-60 мин. Реакция Pd с SiO_2 (плавление проволоки) визуально определялось после удаления тигля из печи. Например, при 1300°C исходно твердый Pd реагирует с чистой SiO_2 и плавится при $fO_2 = 10^{-12.2}$ атм, что лишь на 1,6 порядка ниже буфера IW. Заметим, что температура 1300°C на 250° ниже точки плавления чистого Pd!

Известно, что зерна тугоплавких сплавов в Ca-Al включениях углистых хондритов практически не содержат Pd [5, 6]. Мы объясняем этот факт следующим образом. Путем пересчета экспериментальных данных, приведенных на Рис. 2, можно показать, что сплав с содержанием Pd в несколько ppm будет реагировать с силикатной

фазой при низких значениях fO_2, предполагаемых для солнечной туманности. Это не означает буквально, что Pd будет выплавлен из сплава *после* конденсации первых порций силиката, хотя и такой сценарий возможен. Скорее, это означает, что состав первичных зерен тугоплавких сплавов не может быть рассчитан без учета возможности образования силицидов платиноидов (в виде твердых, жидких или же газообразных фаз). Действительно, эксперименты по равновесию сплавов ЭПГ с силикатным расплавом состава CAI [7] показали, что не только Pd-Si, но, пожалуй, даже сплавы Pt-Si могут быть нормальной фазой при очень восстановительных условиях.

Как уже отмечалось выше, оксиды некоторых неметаллов (As, Sb, Bi, Ge, etc.) гораздо активнее, чем SiO_2, реагируют с ЭПГ. Борисов и Пальме [8] предположили, что подобные реакции могут быть основной причиной формирования субмикронных включений в силикатных расплавах (так называемая “nugget problem” в англоязычной литературе по экспериментальной петрологии). Эль Горези с соавторами [9] обнаружил сложные сплавы Zn, Ga, Ge, Sn и As с благородными металлами в так называемых фремдлингах, комплексных срастаниях зерен металлических и сульфидных фаз, найденных в CAI наряду с зернами тугоплавкими сплавов. Таким образом, не только силициды, но и арсениды, висмутиды, и т.п. должны быть вовлечены в расчеты конденсата при столь низких значениях fO_2, каковые обычно принимаются для солнечной туманности.

1. Borisov A. et al. (1994) *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 705.
2. Borisov A and Palme H. (1996) *Mineralogy and Petrology* **56**, 297.
3. Borisov A. (1999) *LPSC*, Abstract No 1263.
4. Borisov A. (1999) *LPSC*, Abstract No 1265.
5. Palme H. and Wlotzka F. (1976) *EPSL* **33**, 45.
6. Wark D.A. and Lovering J.F. (1978) *LPSC IX*, 1214.
7. Jurewicz S.R. et al. (1995) *EPSL* **132**, 183.
8. Borisov A. and Palme H. (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4349.
9. El Goresy A. et al. (1978) *Proc. LPSC 9th*, 1279.

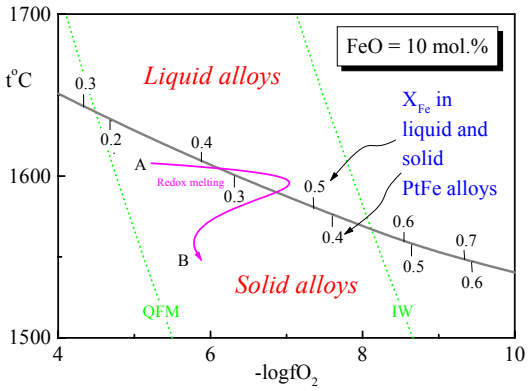

Рис. 1. Диаграмма плавления бинарных сплавов Pt-Fe в равновесии с базальтовым расплавом (10 % мол. FeO).

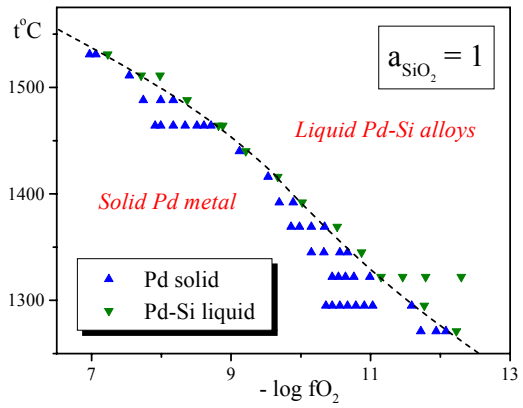

Рис. 2. Кривая плавления чистого металлического Pd в чистой SiO_2.