

ОТДЕЛЕНИЕ НАУК О ЗЕМЛЕ РАН
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
ИНСТИТУТ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ им. А.А. ТРОФИМУКА СО РАН
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ им. В.С. СОБОЛЕВА СО РАН
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Н.Л. ДОБРЕЦОВА СО РАН
ИНСТИТУТ АРХЕОЛОГИИ И ЭТНОГРАФИИ СО РАН
НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ДОБРЕЦОВСКИЕ ЧТЕНИЯ: НАУКА ИЗ ПЕРВЫХ РУК

**Материалы Второй Всероссийской научной конференции,
посвященной памяти выдающего ученого
и организатора науки академика РАН
Николая Леонтьевича Добрецова
18–26 июля 2024 г.
Новосибирск – Горный Алтай, Россия**

НОВОСИБИРСК
2024

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ ИЗДАНИЕ

УДК 551.2/.3+55:531+550.3

ББК 26.321+33.14–11+26.2

Д55

Программный и организационный комитет

Председатели: академик РАН В.Н. Пармон (Президиум СО РАН)

академик РАН М.И. Эпов (ИНГТ СО РАН)

Заместитель председателя: д-р геол.-мин. наук М.М. Буслов (ИГМ СО РАН)

Члены комитета:

академик РАН В.А. Верниковский (НГУ),

академик РАН Н.П. Похиленко (ИГМ СО РАН),

академик РАН М.П. Федорук (НГУ),

академик РАН В.С. Шацкий (ИГМ СО РАН),

чл.-кор. РАН Д.П. Гладкочуб (ИЗК СО РАН),

чл.-кор. РАН В.Н. Глинских (ИНГТ СО РАН),

чл.-кор. РАН Н.Н. Крук (ИГМ СО РАН),

чл.-кор. РАН И.Ю. Кулаков (ИНГТ СО РАН),

чл.-кор. РАН Е.В. Скларов (ИЗК СО РАН),

чл.-кор. РАН Д.В. Метелкин (НГУ, ИНГТ СО РАН),

д-р геол.-мин. наук М.М. Буслов (ИГМ СО РАН)

д-р геол.-мин. наук С.М. Жмодик (ИГМ СО РАН),

д-р геол.-мин. наук А.А. Цыганков (ИГ СО РАН),

канд. геол.-мин. наук Н.В. Максимова (Президиум СО РАН),

канд. геол.-мин. наук Т.В. Чудаева (Президиум СО РАН)

Организационный комитет:

Председатель орг. комитета: д-р геол.-мин. наук М.М. Буслов (ИГМ СО РАН)

Ответственные секретари:

д-р геол.-мин. наук Е.А. Мельник (ИНГТ СО РАН),

канд. геол.-мин. наук А.В. Котляров (ИГМ СО РАН),

канд. геол.-мин. наук: И.Н. Мягкая (ИГМ СО РАН),

канд. геол.-мин. наук А.В. Куликова (ИГМ СО РАН)

Руководитель информационно-технического сопровождения:

Р.А. Беляев (сектор информационных технологий ИГМ СО РАН)

Д 55 Добрецовские чтения: Наука из первых рук: Материалы Второй Всероссийской научной конференции, посвященной памяти академика РАН Н.Л. Добрецова (18–26 июля 2024 г. Новосибирск-Горный Алтай, Россия) / Програм. и орг. комитет: В.Н. Пармон [и др.]; Отд-ние наук о Земле РАН [и др.]. – Новосибирск: СО РАН, 2024. – 1 опт. компакт-диск (CD-ROM)

ISBN 978-5-6050996-2-8

В сборнике представлены труды Второй Всероссийской научной конференции, посвященной памяти выдающего ученого и организатора науки академика РАН Николая Леонтьевича Добрецова. Представлены материалы симпозиума «Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах», посвященного 130-летию члена-корреспондента АН СССР, профессора Феликса Николаевича Шахова.

УДК 551.2/.3+55:531+550.3

ББК 26.321+33.14_11+26.2

Издается в авторской редакции.

ISBN 978-5-6050996-2-8

DOI 10.53954/9785605099628

© Институт нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука СО РАН, 2024

© Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН, 2024

ОЦЕНКА ФУГИТИВНОСТИ КИСЛОРОДА И СЕРЫ В РАВНОВЕСИИ С ИНТЕРМЕТАЛЛИДОМ Ni_3Fe (АВАРУИТОМ)

В.Н. Девятова, А.Г. Симакин, А.Н. Некрасов

Черноголовка, Институт экспериментальной минералогии
им. академика Д.С. Коржинского РАН, dev@iem.ac.ru

Аваруит – $(\text{Fe}_2\text{Ni}-\text{Fe}_3\text{Ni})_{\text{ss}}$ – широко распространенный акцессорий серпентинизированных гипербазитов. Минерал часто встречается в офиолитовых комплексах [1, 2]. Также был обнаружен в серпентинизированных перидотитах срединно-океанических хребтов (СОХ) [3]. Появление сплавов связывается с восстановительной обстановкой, возникающей при реакции железосодержащих оливинов, пироксенов океанической коры и морской воды.

Аваруит обычно образует небольшие микронные изометричные зерна в серпентиновых прожилках, иногда встречается в виде сростаний с сульфидами (пентландитом, пирротином, хизлевудитом) (рис. 1а, б). Описана ассоциация аваруита с самородным рутением, осмием, хромитом [1]. Найдены аваруиты с оторочкой оксида железа [3].

Парагенезис интерметаллидов, самородных металлов и сульфидов позволяет оценить фугитивность кислорода и серы на одной из стадий становления массивов.

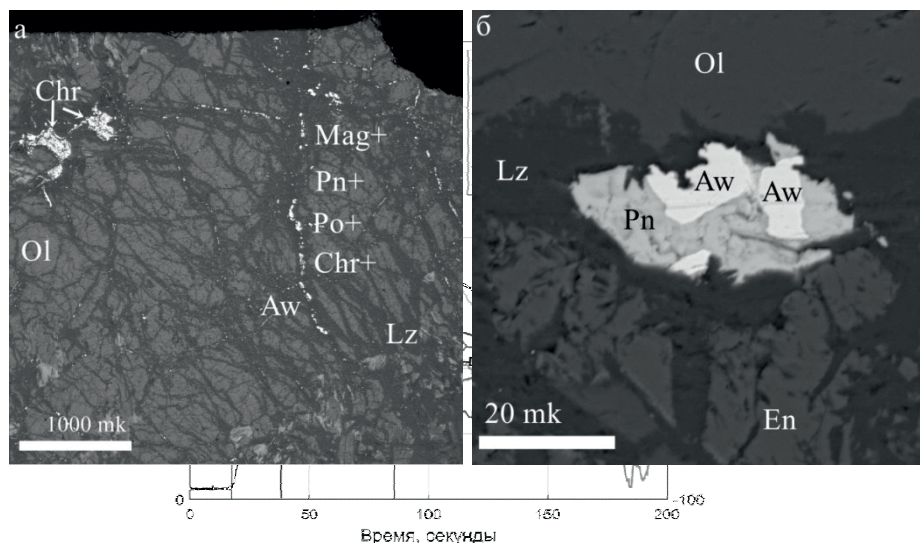


Рис. 1. BSE-фотографии серпентинизированного гарцбургита ЮВ склона массива Рай-Из Полярный Урал (образец Макеева А.Б., предоставлен Силантьевым С.А.) а) общий вид; б) аваруит-пентландитовое сростание в серпентинитовой прожилке. Aw – аваруит, Chr – хромит, En – энстатит, Lz – лизардит, Mag – магнетит, Pn – пентландит, Po – пирротин.

Оценки фугитивности кислорода для буфера аварунит-магнетит известны для температур 300, 350 °С [4, 5]. В данном исследовании проведен расчет реакций аварунит-магнетит, аварунит-вюстит, аварунит-хизлеудит в более широком интервале температур.

Термодинамическое моделирование

Термодинамические свойства металлических сплавов описываются с учетом магнитного вклада и структурного состояния сплава в зависимости от типа решетки (fcc, bcc, hcp) и упорядочения атомов в решетке (A1, A2, B1, B2 и др.). Сплавы $\text{Fe}_{0.5-0.25} - \text{Ni}_{0.5-0.75}$ относятся к ферромагнетикам и имеют объемноцентрированную решетку (fcc p) [6].

Энергия Гиббса сплавов, обладающих магнитными свойствами, выражается:

$$G = G_{\phi}^0 + \text{id}G_{\text{mix}} + G_{\text{ex}} + G_{\text{mag}};$$

Энергия Гиббса для сплава Fe-Ni получена в свободно распространяемом программном пакете OpenCalphad CAE 009 с использованием базы данных Steel7 и близка к литературным данным, известным для аварунита ($\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$) [7]. Коэффициенты активности компонентов сплава рассчитывались как

$$RT \ln Y_M = G^{\text{ex}} + (1 - x_M)(dG^{\text{ex}}/dx_M)^{p,T};$$

Полученные величины G^{ex} и активности железа и никеля представлены на рисунке (рис. 2). Расчет уравнений реакций проводился в среде Maple 9 с использованием термодинамической базы данных Барина [8]. Равновесия рассчитаны для давления $P = 100$ МПа.

Расчет фугитивности кислорода и серы. В процессе окисления сплавов Fe-Ni происходит в первую очередь избирательное окисление Fe с обогащением сплава никелем, вплоть до выделения металлического никеля [9, 10]. Аналогичный процесс описывается и при сульфидизации интерметаллидов.

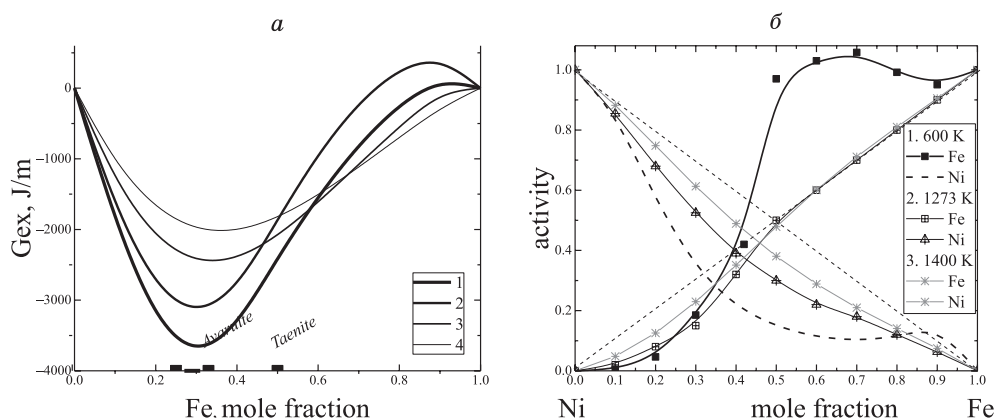


Рис. 2. а) суммарная расчетная избыточная энергия G_{ex} для системы Fe-Ni; б) Расчетные активности Fe и Ni в сплаве. 1 – 400, 2 – 600, 3 – 1000, 4 – 1400 К, 3 – наш расчет; 2 – [6]

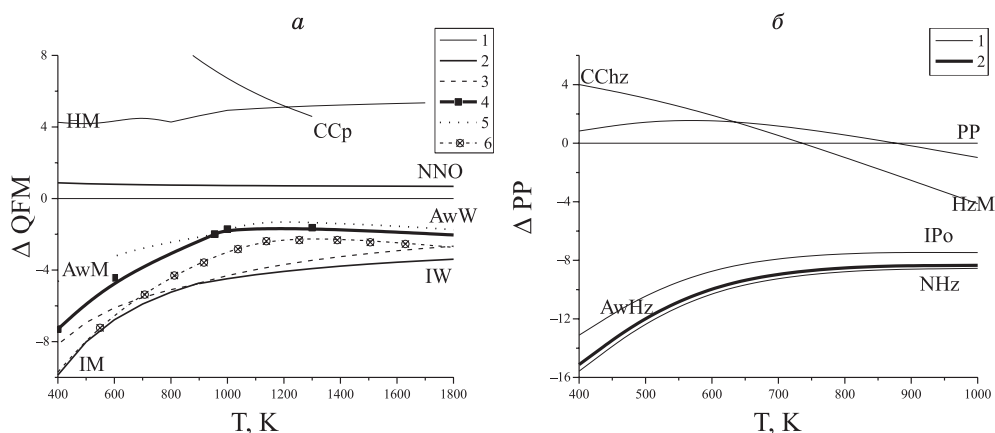
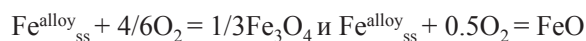


Рис. 3. а) Расчетная фугитивность кислорода относительно буфера QFM. 1 – буферы НМ (магнетит-гематит), ССр (медь-куприт), QFM (кварц-фаялит-магнетит); 2 – буферы NNO (никель-бунзенит), IM, IW (железо-магнетит, железо-вюстит); 3 – метастабильные реакции IM, IW; 4 – буфер AwM (аваруит-магнетит), AwW (аваруит-вюстит) с учетом активности железа; 5 – метастабильные реакции AwM, AwW; 6 – буфер AwM для идеального твердого раствора Fe-Ni; б) Расчетная фугитивность серы относительно буфера PP. 1 – буферы – PP (пирит-пирротин), CChz (медь-халькозин), HzM (хизлевудит-миллерит), IPo (железо-пирротин), NHz (никель-хизлевудит), 2 – буфер AwHz (аваруит-хизлевудит).

Окисление и сульфидизация аваруита рассчитывались согласно реакциям:



Полученные результаты представлены на рис.3. Расчетная $f\text{O}_2$ равновесия аваруит-оксиды железа ожидаемо находится в диапазоне QFM-2 – IW, равновесие сплав- Ni_3S_2 при $f\text{S}_2$ в диапазоне NHz – IPo. Полученные расчетные данные согласуются с экспериментальными данными по окислению Fe-Ni сплавов [10]. Находки других самородных металлов в массиве Рай-Из (таких как, Al, Cr [11]) указывают на то, что локально достигалась летучесть кислорода значительно более низкая, чем в равновесии с аваруитом. Вопрос, на какой геодинамической стадии это происходило (COX или ретроградный метаморфизм в зоне коллизии), остается открытым.

Работа выполнена в рамках государственного задания, тема FMUF-2022-0004, при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

- [1] Макеев А.Б., Брянцининова Н.И. Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала, Санкт-Петербург: Санкт-Петербургское отделение издательства Наука, 1999, 252 с.
- [2] Новаков Р.М. и др. Пентландиты и аваруиты гипербазитового массива г. Солдатской (п-ов Камчатский Мыс, Восточная Камчатка) // Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле, 2014, № 2, с. 137–146.
- [3] Дмитриев Л.В. и др. Образование водорода и метана при серпентинизации мантийных гипербазитов океана и происхождение нефти // Российский журнал наук о Земле, 1999, т. 1, № 6, с. 511–519.

- [4] Frost B.R. On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite // *Journal of Petrology*, 1985, v. 26, Iss. 1, p. 31–63
- [5] Klein F., Bach W. Fe–Ni–Co–O–S phase relations in peridotite–seawater interactions // *Journal of Petrology*, 2009, v. 50, Iss. 1, p. 37–59.
- [6] Swartzendruber L.J., Itkin V.P., Alcock C.B. The Fe–Ni (iron–nickel) system // *Journal of phase equilibria*, 1991, v. 12, p. 288–312.
- [7] Howald R.A. The thermodynamics of tetrataenite and awaruite: A review of the Fe–Ni phase diagram // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, v. 34, p. 1759–1769.
- [8] Barin I. Thermodynamic data for pure substance // *American Chemical Society and American Institute of Physics for National Bureau of Standards*. VCH Weinheim, Germany, 1995.
- [9] Окисление металлов – Т.1. Теоретические основы. Ред. Бенар Ж. Перев. с франц. Москва, Изд-во “Металлургия”, 1967, 499 С.
- [10] Shao H., Isobe H., Miao B. Reproduction of I-type cosmic spherules and characterization in an Fe–Ni–O system // *Meteoritics & Planetary Science*, 2020, v. 55, Iss. 9, p. 2066–2079.
- [11] Yang J., Meng F., Xu X. et al. Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals // *Gondwana Research*, 2015, 27(2), 459–485.