

**Исследование взаимодействий N–C–H–O летучих с Fe содержащими силикатными расплавами при высоких давлениях и заданной летучести водорода**

А. А. Кадик,<sup>1</sup> Н. А. Куровская<sup>1</sup>, Ю. А. Игнатъев<sup>1</sup>, Н. Н. Кононкова<sup>1</sup>, Е. Б. Крюкова<sup>1</sup>,  
В. А. Дорофеева<sup>1</sup>, В. В. Колташев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

<sup>2</sup>Научный центр волоконной оптики РАН, Москва

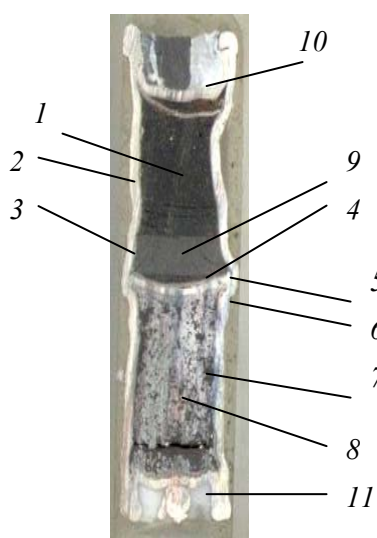
[kadik@geokhi.ru](mailto:kadik@geokhi.ru)

Для регулирования парциального давления водорода при изучении растворимости летучих соединений в железосодержащих силикатных расплавах при высоких давлениях представлена оригинальная конструкция двойной Pt капсулы с исследуемым образцом в верхней камере и кислородным буфером с добавкой воды в нижней камере. С использованием разработанной двухкамерной Pt ампулы проведен эксперимент с расплавом ферробазальтового состава при 1.5 ГПа, 1400°C и  $f_{H_2}$ , определяемой буфером Fe-FeO + 10 масс. % H<sub>2</sub>O, который позволил оценить особенности предлагаемого метода регулирования режима  $f_{H_2}$  в исследуемых силикатных системах.

*Ключевые слова:* эксперимент, растворимость летучих, силикатный расплав, летучесть кислорода и водорода

**Ссылка:** Кадик, А. А., Н. А. Куровская, Ю. А. Игнатъев, Н. Н. Кононкова, Е. Б. Крюкова, В. А. Дорофеева, В. В. Колташев (2012), Исследование взаимодействий N–C–H–O летучих с Fe содержащими силикатными расплавами при высоких давлениях и заданной летучести водорода. *Вестник ОНЗ РАН*. 4, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG

Создание контролируемого режима водорода в экспериментах при высоких давлениях относится к одной из сложнейших проблем экспериментальной геохимии. Наиболее распространенным является использование для этих целей так называемого метода двойных ампул, разработанного [Eugster, 1962]. Сущность метода состоит в том, что исследуемое вещество помещается во внутреннюю ампулу, буфер – во внешнюю, в которой происходит генерация водорода с последующей диффузией H<sub>2</sub> через стенки внутренней Pt ампулы к месту изучаемых окислительно–восстановительных реакций. Летучесть водорода может быть задана твердыми кислородными буферами с добавками H<sub>2</sub>O (Fe-FeO+H<sub>2</sub>O, Ni-NiO+H<sub>2</sub>O, Co-CoO+ H<sub>2</sub>O и др.).



**Рис. 1.** Продольный разрез двойной капсулы после эксперимента:

1 – Fe-базальтовое стекло; 2 – Pt стенка; 3,4 – W фольга; 5 – разделительный Pt диск; 6 – Pt стенка; 7 – Pt-W реакционный слой; 8 – буфер (Fe-FeO) + H<sub>2</sub>O; 9 – графитовый диск; 10,11 – Pt крышки

## КАДИК И ДР.: ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ N–C–H–O

Авторами разработан другой вариант метода двойных Pt ампул. Сконструирована единая двухкамерная Pt капсула (рис. 1), которая состоит из верхней и нижней камер, разделенных Pt диском, приваренным к их стенкам.

Высота двухкамерной капсулы составляет ~15 мм, диаметр 5 мм. В верхнюю камеру помещается исследуемое вещество, в нижнюю – буферный ансамбль с добавкой H<sub>2</sub>O. Стенки Pt камер футерируются W фольгой толщиной 0.05 мм для ограничения реакционного взаимодействия Pt с Fe содержащим силикатным расплавом и железом буферной смеси. Открытые концы нижней и верхней камер закрываются Pt крышками, завариваются дуговой сваркой. Поступление H<sub>2</sub> из нижней камеры с буфером в силикатный расплав верхней камеры осуществляется путем диффузии через разделительный Pt диск. Преимуществом данной двухкамерной капсулы является возможность использования в эксперименте большой массы исследуемого вещества и буфера.

С использованием разработанной двухкамерной Pt капсулы проведен эксперимент с расплавом ферробазальтового состава при 1.5 ГПа, 1400°C и  $f_{H_2}$ , определяемой буфером Fe-FeO + 10 масс.% H<sub>2</sub>O, который позволил оценить возможности предлагаемого метода регулирования режима  $f_{H_2}$  в исследуемых силикатных системах. Эксперимент выполнен на установке типа цилиндр–поршень [Слуцкий, 1962]. Температура контролировалась Pt–Pt<sub>10</sub>Rh термопарой с точностью ±(5–10)°C, неопределенность в измерении давления составляла ±0.1 ГПа. Образец ферробазальтового состава массой 95 мг помещался в верхнюю камеру двойной Pt капсулы. Снизу образца помещался графитовый диск толщиной 0.2 мм. Открытый конец верхней камеры закрывался Pt крышкой, заваривался дуговой сваркой. В нижнюю камеру помещался буфер (Fe-FeO) массой ~280 мг с добавкой 10 масс. % H<sub>2</sub>O (28 мг). Открытый конец нижней камеры также закрывался Pt крышкой и заваривался дуговой сваркой. Стенки камер изолировались W фольгой толщиной 0.05 мм [Литвин, 1981]. Длительность опытов составляла 60 мин.

Для определения степени диффузии водорода в исследуемый образец использован электронный микронзондовый анализ и ИК спектроскопия стекла – продукта закалки ферробазальтового расплава. С целью оценки взаимодействия материала ампул с ферробазальтовым расплавом и Fe-FeO буфером методом электронного микронзондового анализа исследован химический состав стенок Pt ампул, Pt перегородки между камерами и W фольги.

Согласно микроскопическим исследованиям продукты закалки верхней камеры представляют собой желтовато–коричневатое прозрачное стекло, которое содержит микроскопические капли Fe размером около 5 мкм. Более низкое содержание FeO в стекле после эксперимента (15.4 масс. %) по сравнению с его содержанием в исходном ферробазальтовом стекле (18.0 масс. %) свидетельствует о некотором восстановлении железа силикатного расплава, которое связано с диффузией водорода из нижней камеры двойной капсулы и его реакцией с FeO (табл.1).

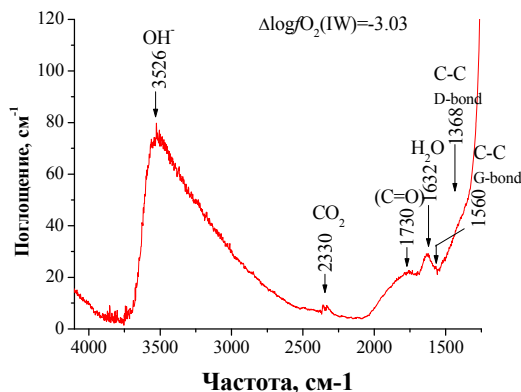
**Таблица 1.** Химический состав продуктов закалки ферробазальтового расплава и буферной смеси после эксперимента при 1400°C и 1.5 ГПа, масс. %.

Верхняя камера

| Fe базальтовое<br>Стекло | Na <sub>2</sub> O | MgO     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO     | FeO       | C        | Сумма |
|--------------------------|-------------------|---------|------------------|--------------------------------|------------------|---------|-----------|----------|-------|
| а) исходное              | 2.68              | 4.98    | 49.18            | 13.12                          | 0.36             | 8.40    | 18.01     | н/о      | 97    |
| б) после<br>эксперимента | 2.58(6)           | 4.52(6) | 51.10(18)        | 13.49(6)                       | 0.36(2)          | 8.29(9) | 15.42(20) | 0.42(11) | 96.17 |

Нижняя камера

|                                      | C        | Pt        | FeO             | WO <sub>3</sub> | Сумма |
|--------------------------------------|----------|-----------|-----------------|-----------------|-------|
| а) сплав Fe                          | 0.78(6)  | 0.02(3)   | 95.82(24)       | 3.06(8)         | 99.71 |
|                                      | C        | FeO       | WO <sub>3</sub> | Сумма           |       |
| б) FeO                               | 0.53(11) | 95.71(20) | 0.69(19)        | 96.97           |       |
| в) твердый раствор<br>Оксидов W и Fe | 0.35(19) | 44.8(55)  | 49.28(74)       | 94.58           |       |



**Рис. 2.** ИК спектр Fe-базальтового стекла – продукта закалки Fe-базальтового расплава, равновесного с буфером (Fe-FeO) + 10 масс.% H<sub>2</sub>O при 1400°C и 1.5ГПа

ИК спектр ферробазальтового стекла – продукта закалки силикатного расплава (рис. 2) подтверждает, что водород из нижней камеры диффундировал в верхнюю камеру с Fe содержащим силикатным расплавом. Диффузия водорода сопровождалась реакцией восстановления железа с образованием в расплаве связей O–H (OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O). Общая концентрация воды в ферробазальтовом стекле составляет 0.49 масс.%.

Продукты эксперимента нижней камеры представлены тремя фазами: сплавом Fe с вольфрамом и углеродом, вюститом (FeO) и оксидным твердым раствором FeO–WO<sub>3</sub> (табл.1). Последняя фаза является результатом взаимодействия буфера Fe–FeO с W фольгой.

**Таблица 2.** Химический состав Pt ампулы и W фольги после эксперимента, масс.%

| Верхняя камера:        | C        | Pt        | Fe       | W         | Сумма  |
|------------------------|----------|-----------|----------|-----------|--------|
| Pt–стенка              | 0.24(8)  | 98.76(97) | 0.28(61) | 0.14(14)  | 99.42  |
| W–фольга               | 0.38(4)  | н/о       | 0.2(3)   | 99.7(30)  | 100.28 |
| Разделительный Pt диск | 0.06(10) | 99.73(19) | 0.04(3)  | н/о       | 99.83  |
| Нижняя камера:         | C        | Pt        | Fe       | W         | Сумма  |
| Pt–стенка              | 0.25(18) | 99.54(40) | 0.03(1)  | н/о       | 99.82  |
| Pt–W реакционный слой  | 0.47(18) | 71.00(93) | 7.86(74) | 21.43(41) | 100.76 |

В верхней камере содержание Fe в вольфрамовой фольге и в стенках Pt капсулы составляет около 0.3 масс. % (табл. 2). Это позволяет считать, что влияние материала ампулы на содержание FeO в расплаве незначительно. Также не наблюдается заметного взаимодействия W фольги со стенками Pt ампулы. В стекле, стенках Pt ампулы и W фольге обнаружено присутствие некоторого количества углерода (0.4–0.6 масс. %). Его образование может быть связано с диффузией в систему углерода графитового диска и графитового нагревателя при высоких температурах и давлениях. В нижней камере установлена зона реакционного взаимодействия W фольги со стенками Pt ампулы, которая характеризуется высоким содержанием Fe и W (7.8 и 21.4 масс. %, соответственно).

Проведена оценка величины парциального давления водорода, генерируемого в нижней камере двойной капсулы буфером (Fe-FeO) + 10 масс. % H<sub>2</sub>O в условиях эксперимента (T=1400°C, P=1.5ГПа). Расчет производился по алгоритму, реализующему принцип минимизации функции свободной энергии Гиббса при наличии линейного и нелинейного ограничений для закрытой системы. В качестве источника термодинамической информации использовался справочник [Гурвич, 1962]. Величина парциального давления водорода составляет 0.8 ГПа, или 3.9 логарифмических единиц.

Величина  $f_{O_2}$  в верхней камере с силикатным расплавом и равновесной металлической фазой во время эксперимента оценена на основании равновесия  $FeO_{(расплав)} = Fe_{(металл)} + \frac{1}{2}O_2$ .

## КАДИК И ДР.: ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ N–C–H–O

Согласно [Drake et al, 1989], она может быть представлена относительно буферного равновесия Fe-FeO(IW) как  $\Delta \log fO_2(IW) = \log fO_2(IW) - \log fO_2^{эксп} = 2\log(a_{FeO}/a_{Fe})$  или

$\Delta \log fO_2(IW) = 2\log(x_{FeO}/x_{Fe}) + 2\log(\gamma_{FeO}/\gamma_{Fe})$ , где  $\Delta \log fO_2(IW)$  представляет собой разницу между  $fO_2(IW)$  буферного равновесия Fe-FeO(IW) и  $fO_2$  в эксперименте;  $a_{Fe} = x_{Fe} \cdot \gamma_{Fe}$  – активность Fe в металлическом сплаве,  $x_{Fe}$  и  $\gamma_{Fe}$  – мольная доля и коэффициент активности Fe соответственно;  $a_{FeO} = x_{FeO} \cdot \gamma_{FeO}$  – активность FeO в расплаве,  $x_{FeO}$  и  $\gamma_{FeO}$  – мольная доля и коэффициент активности FeO соответственно. При  $\gamma_{FeO}$  в силикатных расплавах, равном  $1.3 \pm 0.3$  [O'Neil et al, 1993], и значениях  $\gamma_{Fe}$ , близких к 1 в жидких сплавах с концентрацией Fe более 90 масс.%, летучесть кислорода в эксперименте при исследуемых условиях соответствует  $\Delta \log fO_2(IW) = -(3.0 \pm 0.2)$ .

Таким образом, представлена оригинальная конструкция двойной Pt капсулы с исследуемым образцом в верхней камере и кислородным буфером в присутствии воды в нижней камере, которая может быть использована для исследования взаимодействий в железосодержащих силикатных расплавах при высоких давлениях и фиксированной летучести водорода.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00926, Программы ОНЗ РАН №9*

### Литература

Eugster, H. P., D. R. Wones. (1962). Stability relations of the ferruginous biotite, annite, *J. Petrol.*, v.3, pp. 82–125.

Слуцкий, А. Б. (1962). Установка для геохимических исследований в условиях сверхвысоких давлений и повышенных температур, *Сб. Экспериментальные исследования в области глубинных процессов*, М.: Изд-во Академии наук СССР, сс. 212–215.

Литвин, Ю. А. (1981). К методике исследования при высоком давлении фазовых равновесий с участием железосодержащих магматических расплавов, *Геохимия*, № 8, сс. 1234–1242.

Гурвич, Л. В. (1962). *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник*. Москва.

Drake, M. J. et al. (1989). V, Cr, and Mn in the Earth, Moon, EPB, and SPB and the origin of the Moon: Experimental studies, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, pp. 2101–2111.

O'Neill, H. S. C. et al. (1993). Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures: I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe – “FeO”, Co–CoO, Ni–NiO and Cu–Cu<sub>2</sub>O oxygen buffers, and new data for the W–WO<sub>2</sub> buffer, *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 114, pp. 296–314.