

УДК 550.4

РАСТВОРИМОСТЬ РОДИЯ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2022 г. А. А. Борисов*

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

*e-mail: aborisov@igem.ru

Поступила в редакцию 02.11.2021 г.

После доработки 02.12.2021 г.

Принята к публикации 28.12.2021 г.

На основании опубликованных экспериментальных данных получено выражение зависимости растворимости родия в силикатных расплавах от температуры, летучести кислорода и состава расплава. Показано, что родий растворим в расплаве преимущественно в виде Rh^{2+} во всем исследованном интервале fO_2 от чистого кислорода до QFM + 2 (QFM – буферное равновесие кварц–фаялит–магнетит). Зависимость растворимости родия от температуры, подобно другим благородным металлам, аномальная: повышение температуры при фиксированной летучести кислорода ведет к увеличению растворимости родия. Рассчитан коэффициент распределения родия между металлом и силикатным расплавом ($D_{Me/Sil}^{Rh} \approx 3.5 \times 10^7$) для предполагаемых условий дифференциации Земли на мантию и ядро. Показано, что модель “поздней хондритовой оболочки” лучше всего объясняет высокое содержание Rh в породах верхней мантии. Предложенное уравнение позволяет отбраковать экспериментальные стекла, заведомо контаминированные микровключениями металлического Rh, и исключить таким образом, по крайней мере, грубые ошибки в определении коэффициентов распределения Rh между порообразующими минералами и расплавом.

Ключевые слова: родий, шпинель, силикатный расплав, дифференциация Земли

DOI: 10.31857/S0869590322030037

ВВЕДЕНИЕ

Растворимость благородных металлов в силикатных расплавах интенсивно изучается в интересах космохимии, геохимии, петрологии и материаловедения. В науках о Земле основным модельным расплавом для подобных экспериментов является гаплогабазальт, безжелезистый и безщелочной состав эвтектики в системе анортит–диопсид (например, Borisov et al., 1994; Borisov, Palme, 1995, 1996, 1997; Ertel et al., 1999; Fortenfant et al., 2003). В материаловедении, напротив, экспериментаторы предпочитают простые бинарные (Na_2O-SiO_2 , $CaO-SiO_2$), в редких случаях тройные расплавы (например, Nakamura, Sano, 1997; Wiraseranee et al., 2013).

Родий – один из немногих благородных металлов, растворимость которого изучалась как в науках о Земле, так и в материаловедении. Основной целью настоящей работы является установление зависимости растворимости родия в силикатных расплавах от температуры, летучести кислорода и состава расплава на основании всех опубликованных данных.

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ

Растворимость родия в расплаве может быть записана следующим образом:



с соответствующей константой равновесия:

$$K = a_{RhO} / (a_{Rh} fO_2^{1/2}) = X_{RhO} \gamma_{RhO} / (X_{Rh} \gamma_{Rh} fO_2^{1/2}), \quad (2)$$

где a_i , γ_i и X_i – соответственно активность, коэффициенты активности и мольные доли RhO в расплаве и Rh в металле, fO_2 – летучесть кислорода. Для чистого металла ($a_{Rh} = 1$) уравнение (2) может быть преобразовано:

$$\lg C_{Rh}(ppm) = 1/2 \lg fO_2 + \lg K - \lg \gamma_{RhO} + A, \quad (3)$$

где A включает в себя также константу пересчета мольной концентрации X_{RhO} в весовую – $C_{Rh}(ppm)$.

Итак, растворимость родия в расплаве является функцией летучести кислорода, температуры (за счет температурной зависимости величин K и γ_{RhO}) и состава расплава (за счет зависимости от состава γ_{RhO}).

Соответственно стехиометрии реакции (1) коэффициент при логарифме летучести кислорода

Таблица 1. Эмпирические коэффициенты и статистические характеристики для уравнений (4) и (6)

Параметры	Уравнение (4)		Уравнение (6)	
	коэфф.	ст. ошибка	коэфф.	ст. ошибка
const	6.02	0.66	6.01	0.25
lg fO_2	0.54	0.02	0.54	0.02
1/ T	-1286.4	411.8	-1285.9	335.9
$X_{SiO_2}^2$	2.40	0.58	2.40	0.51
X_{SiO_2}	-5.49	0.73	-5.48	0.47
$X_{Al_2O_3}$	-3.94	0.65	-3.94	0.29
X_{MgO}	-2.60	0.89	-	-
X_{CaO}	-1.49	0.68	-	-
X_{Na_2O}	-0.25	0.70	-	-
X_{MgCaNa}	-	-	-0.25	0.02
R^2	0.982		0.982	
ст. ошибка	0.111		0.110	

(обозначим его k) в идеальном случае равен 0.5, если родий растворим в расплаве в виде Rh^{2+} . Для Rh^{3+} ожидаемое значение $k = 3/4$, для Rh^{4+} $k = 1$, и для Rh^{6+} $k = 1.5$.

Очевидно, что температурная зависимость lgK пропорциональна изменению энтальпии в реакции (1), т.е. характеризуется определенным наклоном h при обратной абсолютной температуре. Зависимость $lg\gamma_{RhO}$ от состава расплава в простейшем случае может быть представлена как линейная функция мольных долей петрогенных компонентов X_i и эмпирических коэффициентов d_i при них ($\sum X_i d_i + const$). Например, такой подход был предложен А. Арискиным с соавторами (1992) для описания растворимости железа в силикатных расплавах.

В базу данных вошли следующие данные по растворимости родия: девять опытов из работы (Ertel et al., 1999), выполненные при температуре 1300°C в интервале fO_2 от 1 до $10^{-4.8}$ атм. в расплаве DA (эвтектика в системе диопсид–анортит); шесть опытов из работы (Fortenfant et al., 2003), выполненные в температурном интервале 1300–1550°C при fO_2 около $10^{-2.4}$ атм. в расплаве DA; четыре опыта из работы (Brenan et al., 2003), выполненные при температуре 1335°C при fO_2 $10^{-2.6}$ и $10^{-4.9}$ атм. в модельном базальтовом расплаве; 14 опытов из работы (Borisov, Danyushevsky, 2011) в расплавах CAS ($CaO-Al_2O_3-SiO_2$) и DAS ($DA-SiO_2$), выполненные на воздухе при температурах 1450 и 1550°C и 52 опыта из работы (Wiraseranee et al., 2013) в расплавах Na_2O-SiO_2 и $CaO-SiO_2$, выполненные при 1200–1600°C в интервале fO_2 от чистого кислорода до $10^{-3.3}$ атм. Многие исследо-

ватели уравновешивали экспериментальные расплавы не с чистым родием, а с Pt-Rh сплавом. В этом случае данные по растворимости были пересчитаны к равновесию с чистым родием, используя термодинамические данные (Jacob et al., 1998).

В результате нами получено следующее уравнение ($R^2 = 0.982$):

$$lg C_{Rh} (ppm) = 0.54 lg fO_2 - 1286.4/T(K) + 2.40X_{SiO_2}^2 - 5.49X_{SiO_2} - 3.94X_{Al_2O_3} - 2.6X_{MgO} - 1.49X_{CaO} - 0.25X_{Na_2O} + 6.02. \quad (4)$$

Стандартные ошибки на полученные эмпирические коэффициенты при летучести кислорода (k), обратной абсолютной температуре (h) и мольных долях петрогенных оксидов (d_i) приведены в табл. 1. Учитывая соотношения коэффициентов при мольных долях оксидов-модификаторов ($d_{MgO}/d_{Na_2O} = 10.5$ и $d_{CaO}/d_{Na_2O} = 6.0$), введем комплексный член:

$$X_{MgCaNa} = 10.5X_{MgO} + 6.0X_{CaO} + X_{Na_2O}. \quad (5)$$

Линейная корреляция в этом случае дает практически неотличимое от (4) уравнение ($R^2 = 0.982$):

$$lg C_{Rh} (ppm) = 0.54 lg fO_2 - 1285.9/T(K) + 2.40X_{SiO_2}^2 - 5.48X_{SiO_2} - 3.94X_{Al_2O_3} - 0.25X_{MgCaNa} + 6.01. \quad (6)$$

Статистические характеристики уравнения (6) также приведены в табл. 1. Причины использования эмпирического параметра X_{MgCaNa} обсудим ниже, а пока рассмотрим, насколько точно полученное уравнение (4) (уравнение (6) дает резуль-

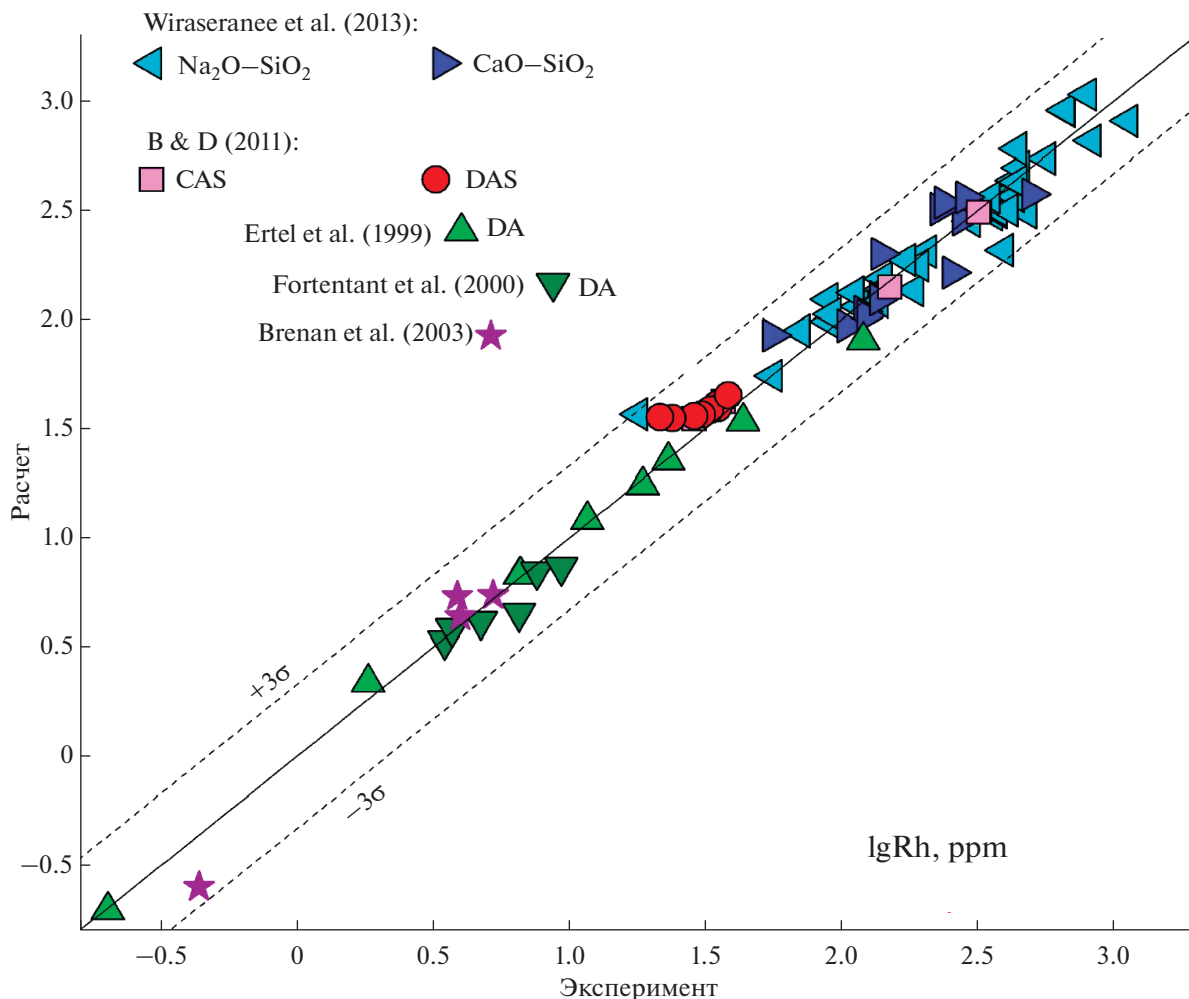


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных величин растворимости родия в силикатных расплавах. B & D – (Borisov, Danyushevsky, 2011), см. детали в тексте.

таты, практически аналогичные (4)) описывает исходную базу данных.

ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА, ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАСПЛАВА НА РАСТВОРИМОСТЬ РОДИЯ

В целом уравнение (4) описывает $\lg Rh$ (ppm) со стандартной ошибкой 0.11. Ни в одном из 85 экспериментов отклонение расчетного значения от экспериментального не выходит за пределы $\pm 3\sigma$ (рис. 1).

Влияние fO_2 . В уравнении (4) регрессионный коэффициент k при летучести кислорода ($0.54 \pm \pm 0.02$, 1σ) близок к идеальному $k = 1/2$, что подразумевает растворимость родия в расплаве преимущественно в виде Rh^{2+} (см. уравнение (3)). В работе (Ertel et al., 1999) на основании проведенных экспериментов при $1300^\circ C$ в расплаве состава DA получили именно такой вывод, хотя и не

исключили присутствие некоторой доли Rh^{3+} в наиболее окислительных условиях. Напротив, в (Wiraseranee et al., 2013) предположили, что в расплаве Na_2O-SiO_2 при $1200^\circ C$ доминирует Rh^{3+} . Вышеупомянутые данные представлены на рис. 2. Там же сплошными линиями показан идеальный наклон для растворимости родия в расплаве в форме Rh^{2+} , пунктирной – в форме Rh^{3+} . Очевидно, что оба набора данных (Ertel et al., 1999 и Wiraseranee et al., 2013) неплохо согласуются с предположением о растворимости в форме Rh^{2+} . Отметим также, что представленные данные хорошо описываются эмпирическим уравнением (4): для 16 из 18 экспериментов, показанных на рис. 2, стандартная ошибка составляет меньше 1σ .

Мы проверили предположение (Ertel et al., 1999) о том, что именно в наиболее окислительных условиях часть родия может быть растворена в виде Rh^{3+} . Из общей базы данных были исключены 13 экспериментов, выполненных в чистом

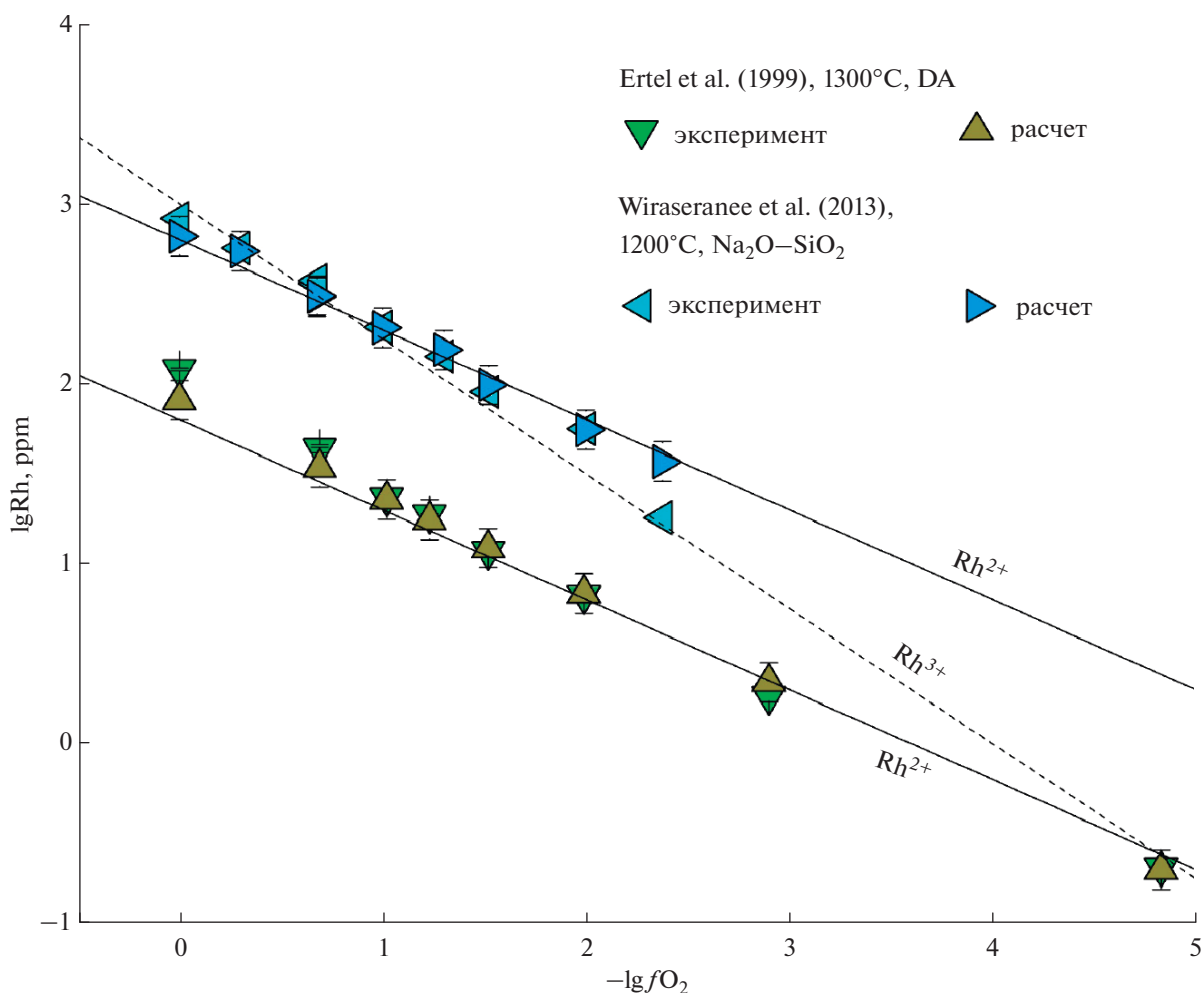


Рис. 2. Влияние летучести кислорода на растворимость родия в расплавах DA (Ertel et al., 1999) и Na₂O–SiO₂ (Wiraseranee et al., 2013): сравнение экспериментальных данных с расчетными. Сплошными прямыми показан идеальный наклон для растворимости родия в расплаве в форме Rh²⁺, пунктирной – в форме Rh³⁺.

кислороде, а оставшиеся 72 более “восстановленных” эксперимента описали уравнением в форме (4). Коэффициент k при этом практически не изменился ($0.53 \pm 0.02, 1\sigma$). Таким образом, уравнение (4) действительно на всем экспериментальном интервале летучести кислорода, а также может быть использовано для экстраполяции в более восстановительную область.

Влияние температуры расплава. В уравнении (4) коэффициент h при обратной абсолютной температуре отрицательный ($-1286 \pm 412, 1\sigma$). Это означает, что при фиксированной летучести кислорода повышение температуры приводит к увеличению растворимости металла в расплаве, а не к уменьшению, что характерно для большинства металлов (например, Ni, Co или Mo, например, (Holzheid et al., 1994)). Аномальная температурная зависимость была впервые обнаружена для растворимости палладия (Borisov et al., 1994) и, по-видимому, характерна для растворимости

всех благородных металлов (Fortenfant et al., 2003; Wiraseranee et al., 2013).

Однако абсолютная величина h , которую декларируют в (Fortenfant et al., 2003, 5440 ± 450), существенно выше представленной в уравнении (4). Наиболее вероятная причина расхождения заключается в том, что (Fortenfant et al., 2003) рассчитали величину h , исходя из предположения о фиксированной $\lg fO_2 = -2.5$ для всего температурного интервала. На самом деле для 1500 и 1550°C экспериментальная летучесть кислорода выше ($\lg fO_2 = -2.1$, см. Tabl. 1 в (Fortenfant et al., 2003)). И действительно, совместная обработка данных (Ertel et al., 1999) и (Fortenfant et al., 2003), полученных в одной лаборатории по единой методике с одним и тем же составом DA, дает следующее уравнение ($R^2 = 0.992$):

$$\lg C_{Rh} (\text{ppm}) = 0.57 \lg fO_2 - 2158/T(\text{K}) + 3.36. \quad (7)$$

Полученный температурный наклон -2158 ± 531 (1σ) для состава DA совпадает в пределах ошибки с таковым, полученным нами в уравнении (4) для всех исследованных составов.

Влияние состава расплава. В уравнении (4) фигурируют основные петрогенные оксиды за исключением TiO_2 , FeO , Fe_2O_3 и K_2O . Для корректного применения уравнения (4) к природным расплавам необходимо представлять влияние этих компонентов на растворимость родия.

В ранних вариантах уравнения (4) мы проверяли влияние суммарного железа как виртуального компонента на растворимость родия, но нашли это влияние незначимым. Заметим, что из четырех опытов с богатыми железом расплавами в нашей базе данных (все они из работы (Brenan et al., 2003)) два описываются уравнением (4) практически идеально (ошибка в определении $\lg Rh < 1\sigma$), ошибки для двух других не превышают 3σ (см. рис. 1).

В работе (Borisov et al., 2004) авторы исследовали влияние TiO_2 на растворимость Fe, Ni и одного из благородных металлов – Pd. Показано, что при небольших добавках (до 4 мас. % TiO_2) влияние титана на растворимость палладия пренебрежимо мало. Можно предположить, что влияние титана на растворимость благородного металла родия также незначительно.

Наконец, влияние еще одного важного компонента природных расплавов K_2O можно оценить следующим образом. На рис. 3 показана зависимость регрессионных коэффициентов d_i при оксидах-модификаторах из уравнения (4) от величины $R/\text{валентность}$, где R – ионный радиус соответствующего катиона: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ (все данные для катионов в VI координации, (Shannon, 1976)). Экстраполяция найденной нелинейной зависимости позволяет оценить $d_{K_2O} = -0.08$ (см. рис. 3). Тогда соотношение $d_{K_2O}/d_{Na_2O} = 0.3$, и комплексный член X_{MgCaNa} может быть заменен более сложным членом:

$$X_{MgCaNaK} = 10.5X_{MgO} + 6.0X_{CaO} + X_{Na_2O} + 0.3X_{K_2O}. \quad (8)$$

Таким образом, мы полагаем, что уравнение (6) с комплексным членом (8) может быть использовано для расчетов растворимости родия в природных силикатных расплавах.

ПЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Распределение родия между металлической фазой и силикатным расплавом. Модели аккреции Земли. Современное содержание высокосидерофильных элементов (HSE, т.е. Re, Au и платиноидов, включая рассматриваемый здесь Rh) в породах верхней мантии аномально высокое и труднообъяснимо с

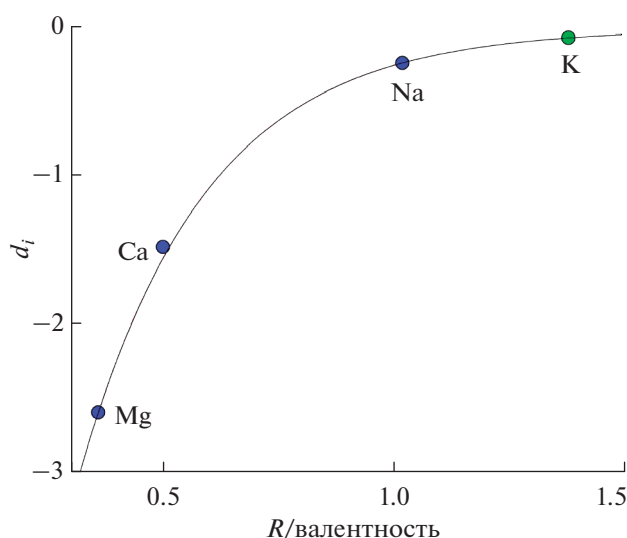


Рис. 3. Зависимость эмпирических коэффициентов d_i при оксидах-модификаторах из уравнения (4) от величины $R/\text{валентность}$, где R – ионный радиус соответствующего катиона.

точки зрения глобального равновесия между металлом и силикатным материалом в ходе дифференциации исходно гомогенной планеты на мантию и ядро. Теория глобального равновесия была впервые предложена (Murthy, 1991) и до сих пор имеет приверженцев среди экспериментаторов, работающих с умеренно-сидерофильными элементами, такими как Ni, Co или Fe (например, Bouhifd, Jephcoat, 2003). Повышенное содержание сидерофильных элементов в мантии объясняет также модель “неэффективного образования ядра” (inefficient core formation model), предложенная Дж. Джонсом и М. Дрейком (Jones, Drake, 1986). Она предполагает, что небольшая часть металла и сульфида в ходе формирования ядра могла оставаться в мантии и позднее окисляться, обеспечивая, таким образом, настоящее содержание сидерофильных элементов в породах верхней мантии. Однако наиболее простое объяснение дает модель “поздней хондритовой оболочки” (late chondritic veneer), предложенная (Kimura et al., 1974) и в настоящее время практически общепринятая (например, Wood et al., 2006). Она предполагает, что вещество хондритового состава, богатое HSE, было добавлено после дифференциации Земли в ядро и мантию и после гомогенизации мантии обеспечило высокое содержание HSE в мантийных породах.

Оценим коэффициент распределения Rh между металлом и силикатным расплавом ($D_{Me/Sil}^{Rh}$), чтобы еще раз поддержать или поставить под сомнение гипотезу поздней хондритовой оболочки. Можно показать (Borisov et al., 1994), что

$$D_{\text{Me/Sil}}^{\text{Rh}} = 1/(AC^{\text{Rh}}\gamma^{\text{Rh}}), \quad (9)$$

где C^{Rh} – растворимость Rh в расплаве при данных T – $f\text{O}_2$ параметрах, γ^{Rh} – коэффициент активности родия в металлической фазе и A – коэффициент пересчета мольных отношений в весовые, равный для родия 0.543. Если предположить очень высокую температуру в ходе дифференциации Земли на мантию и ядро (например, 3000 К, Murthy, 1991) и летучесть кислорода на два порядка ниже буферного равновесия железо–вюстит, растворимость родия в гаглобазальтовом расплаве составит около 0.76 ppm. При этой же температуре $\gamma^{\text{Rh}} = 0.069$ (см. допущения и формулу для расчетов в (Fortenfant et al., 2003)). Таким образом, мы можем оценить $D_{\text{Me/Sil}}^{\text{Rh}} \approx 3.5 \times 10^7$. Полученное нами значение более чем на порядок превосходит оценки в (Fortenfant et al., 2003, 1.6×10^6) для тех же T – $f\text{O}_2$ условий и того же состава расплава. Причина расхождения, с нашей точки зрения, заключается в некорректной оценке температурного наклона h в (Fortenfant et al., 2003) (см. дискуссию в предыдущем разделе), что ведет к завышенной оценке растворимости родия при 3000 К по сравнению с нашей экстраполяцией. Исключительно высокие оценки $D_{\text{Me/Sil}}^{\text{Rh}}$ ставят под сомнение модель глобального равновесия между мантией и ядром (Murthy, 1991). Покажем это количественно.

Итак, самая простая модель дифференциации Земли, в которой допускается равновесие металла ядра с силикатом мантии, может быть описана уравнением массового баланса:

$$X_{\text{Me}} D_{\text{Me/Sil}}^{\text{Rh}} C_{\text{present}}^{\text{Rh}} + (1 - X_{\text{Me}}) C_{\text{present}}^{\text{Rh}} = C_0^{\text{Rh}}, \quad (10)$$

где $C_{\text{present}}^{\text{Rh}}$ и C_0^{Rh} – концентрация благородного металла, соответственно, в современной мантии и в исходном веществе, а X_{Me} – доля металла, бывшая в равновесии с силикатом. После упрощения при условии, что $D_{\text{Me/Sil}}^{\text{Rh}} \gg 1$, уравнение (10) может быть представлено в виде:

$$C_{\text{present}}^{\text{Rh}} / C_0^{\text{Rh}} = 1 / (D_{\text{Me/Sil}}^{\text{Rh}} X_{\text{Me}}), \quad (11)$$

где $C_{\text{present}}^{\text{Rh}} / C_0^{\text{Rh}}$ – ожидаемое хондрит-нормализованное содержание благородного металла в примитивной мантии, поскольку за C_0 подавляющим большинством исследователей принято таковое в CI хондритах.

Очевидно, что значение X_{Me} не может превышать 0.32 (доля массы современного ядра в общей массе Земли), но обычно постулируется на существенно более низком уровне. Это объясняется желанием описать сложный и не до конца ясный процесс аккреции/дифференциации Земли про-

стым уравнением массового баланса. Действительно, ранняя дифференциация Земли может происходить во время все еще продолжающейся аккреции хондритового материала. Более того, часть планетозималей, бомбардирующих раннюю Землю, может уже до этого пройти стадию дифференциации на силикатную часть и металлическое ядро. Однако на фоне все возрастающих температур в позднюю стадию аккреции Земли предыстория планетозималей роли не играет, поскольку металл, погружающийся в ядро, должен переуравновешиваться с силикатным материалом.

Основываясь на постулате, что Si- и Ni-нормализованное содержание Ni в исходном материале до удаления последних порций металла должно быть близко к таковым для Na, K и Mn, В. Шмитт с соавторами (см. детали в Schmitt et al., 1989) использовали в расчетах значение $X_{\text{Me}} = 0.015$. В. Мурси и С. Карато (Murthy, Karato, 1997) в своей модели для последней стадии осаждения металла в ядро использовали еще меньшее значение $X_{\text{Me}} = 0.002$.

Используя уравнение (11), мы рассчитали содержание Rh в силикатном материале после равновесного удаления металла для значений $X_{\text{Me}} = 0.015$ и 0.002 и нашли $C_{\text{present}}^{\text{Rh}} / C_0^{\text{Rh}} = 1.9 \times 10^{-6}$ и 1.4×10^{-5} , соответственно. Таким образом, даже постулирование весьма малой доли металла (лишь 0.2 мас. %) в равновесии с силикатным материалом должно привести к его обеднению Rh на пять порядков по сравнению с наблюдаемыми содержаниями в современных мантийных породах. И относительно высокое содержание Rh в породах верхней мантии (0.9 ppb, (McDonough, Sun, 1995)) проще всего объясняется последующей за дифференциацией Земли добавкой малой порции хондритового материала с высоким содержанием родия (130 ppb, McDonough, Sun, 1995).

Распределение родия между оксидами (магнетит, шпинель, хромит) и силикатным расплавом. Эксперименты по распределению благородных металлов между кристаллическими фазами и расплавом многочисленны (см. обзор Brenan et al., 2016), поскольку требуют решения сложных экспериментальных и аналитических проблем. Прежде всего, необходимо использовать локальные методы анализа при содержании исследуемого металла в экспериментальных фазах на ppm-уровне. Для того чтобы максимально повысить содержание благородных металлов в экспериментальных фазах, эксперименты, как правило, выполнены в окислительных условиях (QFM + 3 и выше) в присутствии либо чистого металла, либо сплава с высокой долей исследуемого металла. Между тем интерес представляют значения коэффициентов распределения при летучести кислорода на уровне QFM. Для корректной экстраполяции экспериментальных данных, полученных в окислительных условиях к

Таблица 2. Эксперименты по распределению родия между шпинелидом и силикатным расплавом

Ист.*	№ опыта в ист.	T, °C	lg/O ₂	Шпинелид	Состав стекла (мас.%)									Rh (ppm) в стекле**				D ^{Rh} ошибка		Вывод	
					SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _t	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	сумма	металл в равновесии	экспер.	ошибка	расчет				ошибка
(1)	151-Rh	1248	-3.11	Mag	55.59	0.00	16.01	16.48	1.57	8.67	0.00	0.00	98.32	Rh	2.8	1.4	2.5	0.6	400	200	OK
"	177-Rh	1261	-4.20	Mag	54.63	0.00	14.05	20.05	0.00	9.43	0.00	0.00	98.16	Rh	1.1	0.4	0.8	0.2	110	50	OK
"	181-Rh	1275	-3.35	Mag	56.33	0.00	14.34	18.48	0.00	9.35	0.00	0.00	98.50	Rh	9.8	0.3	2.3	0.6	240		G1 контаминировано
"	195Cr-Rh	1276	-3.58	Cr-Mag	54.83	0.00	14.40	17.10	0.00	9.67	0.00	0.00	96.00	Pt ₇₀ Rh ₃₀	2.0	0.3	1.6	0.4	430	140	OK
(2)	PtRh-2.5	1400	-2.37	Chr	45.69	4.61	7.88	13.39	14.93	10.13	0.69	0.16	97.48	Pt ₇₀ Rh ₃₀	6.9	0.2	10.2	2.6	89	18	OK
"	JBRhNC-1	1500	-2.56	Chr	38.31	3.93	6.82	22.53	16.11	11.60	0.12	0.02	99.44	Pt ₈₇ Rh ₁₃	10.0	0.2	16.1	4.1	47	3	OK
"	JBRhNC-3	1500	-2.56	Chr	45.41	4.67	7.67	14.12	15.05	10.26	0.43	0.06	97.67	Pt ₈₇ Rh ₁₃	7.4	0.1	9.2	2.4	51	2	OK
(3)	159B	1300	-6.49	Spl	52.21	3.36	13.69	1.76	12.10	13.01	0.56	0.08	96.77	Rh ₅₇ Os ₄₁	4.5-5.8	0.5-0.6	0.03	0.01	71-91	14-18	G1 контаминировано

* Источник и метод анализа Rh в стекле: (1) – (Carobianco et al., 1994), ионный зонд; (2) – (Brenan et al., 2012), LA-ICP-MS; (3) – (Righter et al., 2004), ионный зонд.

** Растворимость родия пересчитана к чистому металлу: в случае Pt-Rh сплавов использованы термодинамические данные (Jacob et al., 1998), для Rh-Os принято идеальное поведение родия. Экспериментальные ошибки для содержания Rh в стекле и D^{Rh} взяты из источника, расчетные ошибки соответствуют стандартной ошибке уравнения (6). *Mag* – магнетит, *Cr-Mag* – хромистый магнетит, *Chr* – хромит, *Spl* – шпинель, *G1* – стекло.

QFM большое значение имеет точность определения наклона k для зависимости lgD^{Rh} (минерал/расплав) от $lgfO_2$, для чего необходимо получить как минимум несколько экспериментальных точек при различных значениях летучести кислорода при фиксированных иных параметрах (температуры, давления, и состава фаз). Работу осложняет также плохо контролируемое образование микровключений благородных металлов в экспериментальных стеклах (nuggets problem), искажающее истинную растворимость этих металлов. Это явление впервые было описано в работах (Borisov, Palme, 1995, 1997) и в настоящее время является общепризнанной экспериментальной проблемой как при 1 атм. общего давления, так и при высоких давлениях (например, Malavergne et al., 2016). Казалось бы, что локальные методы анализа, такие как ионный зонд или масс-спектрометрия с лазерной абляцией образца (LA-ICP-MS) решают проблему микровключений. Однако локальности этих методов порой недостаточно. Например, А. Борисов с соавторами (Borisov et al., 2004) описали экспериментальные стекла, настолько зараженные микровключениями палладия, что даже диаметр зонда 20 мкм оказался слишком большим для корректного анализа палладия с помощью LA-ICP-MS. Заметим, что, если экспериментальные стекла контаминированы, и кажущееся содержание исследуемого металла завышено, скажем, на один-два порядка, это означает занижение на те же один-два порядка коэффициента распределения минерал/расплав.

Наличие уравнения (6) позволяет проводить отбраковку экспериментов, в которых стекла заражены микровключениями металлического родия. Мы покажем это на примере коэффициентов распределения родия между минералами группы

шпинели и расплавом, D^{Rh} . Мы не будем пытаться исправить экспериментально измеренные величины D^{Rh} , однако попробуем отбраковать заведомо контаминированные образцы. Мы отобрали опубликованные данные по D^{Rh} , для которых представлен полный анализ экспериментальных стекол и которые получены в опытах в равновесии либо с чистым Rh, либо сплавом с высоким содержанием родия (табл. 2). Сравнение экспериментальных и расчетных содержаний родия в стеклах показано на рис. 4.

Из четырех опытов (Carobianco et al., 1994) три описываются уравнением (6) идеально, но одно стекло содержит в четыре с лишним раза больше родия, чем следует из расчета. Мы полагаем, что это стекло контаминировано микровключениями металлического Rh и данный эксперимент должен быть исключен из рассмотрения.

Во всех трех опытах (Brenan et al., 2012) расчетное содержание Rh в стеклах даже выше, чем экспериментально найденное, хотя и совпадает с ним в пределах 2σ . В любом случае, контаминация данных стекол может быть полностью исключена.

Наконец, единственный опыт (Righter et al., 2004), пригодный для нашего анализа, содержит в стекле примерно в 200 раз больше Rh, чем следует из расчета по уравнению (6). Даже с учетом всех возможных погрешностей расчета (неидеальность сплава Rh₅₇Os₄₁, некоторая неопределенность анализа экспериментального стекла, см. табл. 2) мы вынуждены признать серьезную контаминацию данного стекла микровключениями Rh.

Если пренебречь влиянием состава расплава и кристалла на D^{Rh} , шесть опытов, успешно про-

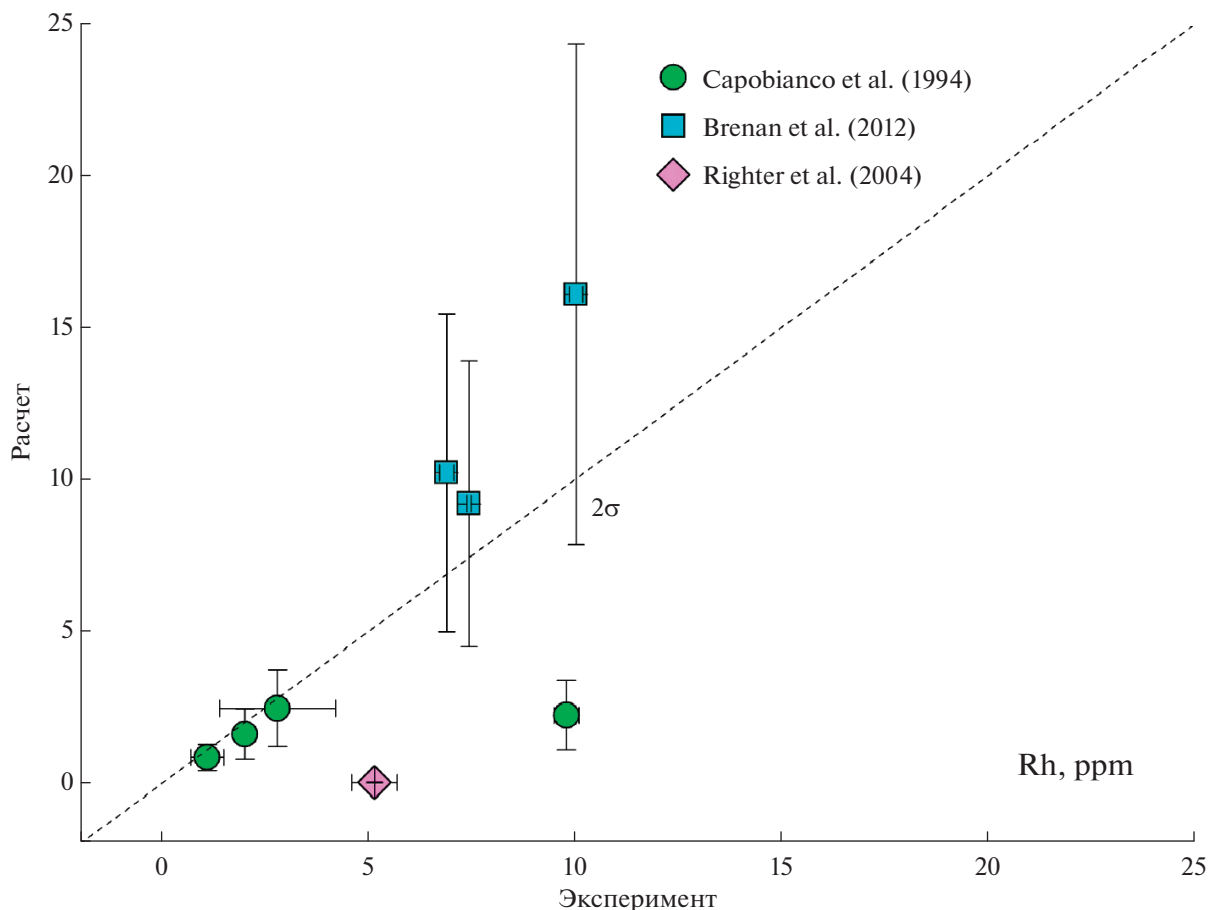
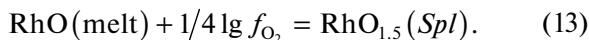


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных содержаний родия в стеклах, равновесных с оксидом (шпинель, магнетит, хромит), как критерий отбраковки стекол, загрязненных микровключениями металлического Rh.

шедших проверку на контаминацию, могут быть описаны единым уравнением ($R^2 = 0.83$):

$$\lg D^{\text{Rh}} = 12000/T (\text{K}) + 0.28 \lg f\text{O}_2 - 4.4. \quad (12)$$

Эмпирические коэффициенты $h = 12000 \pm 3765$ (при обратной абсолютной температуре) и $k = 0.28 \pm 0.23$ (при $\lg f\text{O}_2$), хотя и получены с большими ошибками, выглядят вполне разумно. Действительно, $k = 0.28$ близок к теоретическому 0.25, который следует из реакции:



Реакция (13) предполагает двухвалентный родий в расплаве и трехвалентный — в структуре шпинели (магнетита, хромита)

На рис. 5а показаны изоплеты D^{Rh} , рассчитанные в соответствии с уравнением (12), а также нанесены экспериментальные точки при данных T - $f\text{O}_2$ параметрах. На рис. 5б показана более восстановительная область, характеризующая значения D^{Rh} при различных температурах и летучести кислорода, равной буферу QFM. Мы видим, что в условиях буфера QFM при любых значениях тем-

пературы родий совместим со структурой шпинели (магнетита, хромита).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании опубликованных экспериментальных данных получено выражение зависимости растворимости родия в силикатных расплавах от температуры, летучести кислорода и состава расплава. Показано, что родий растворим в расплаве преимущественно в виде Rh^{2+} , а повышение температуры при фиксированной летучести кислорода ведет к увеличению растворимости.

Мы оценили коэффициент распределения родия между металлом и силикатным расплавом ($D_{\text{Me/Sil}}^{\text{Rh}} \approx 3.5 \times 10^7$) для предполагаемых условий дифференциации Земли на мантию и ядро (3000K, $f\text{O}_2$ на два порядка ниже буферного равновесия железо-вюстит). Огромное значение $D_{\text{Me/Sil}}^{\text{Rh}}$ в совокупности с относительно высоким содержанием Rh в породах верхней мантии проще всего объясняется добавкой малой порции

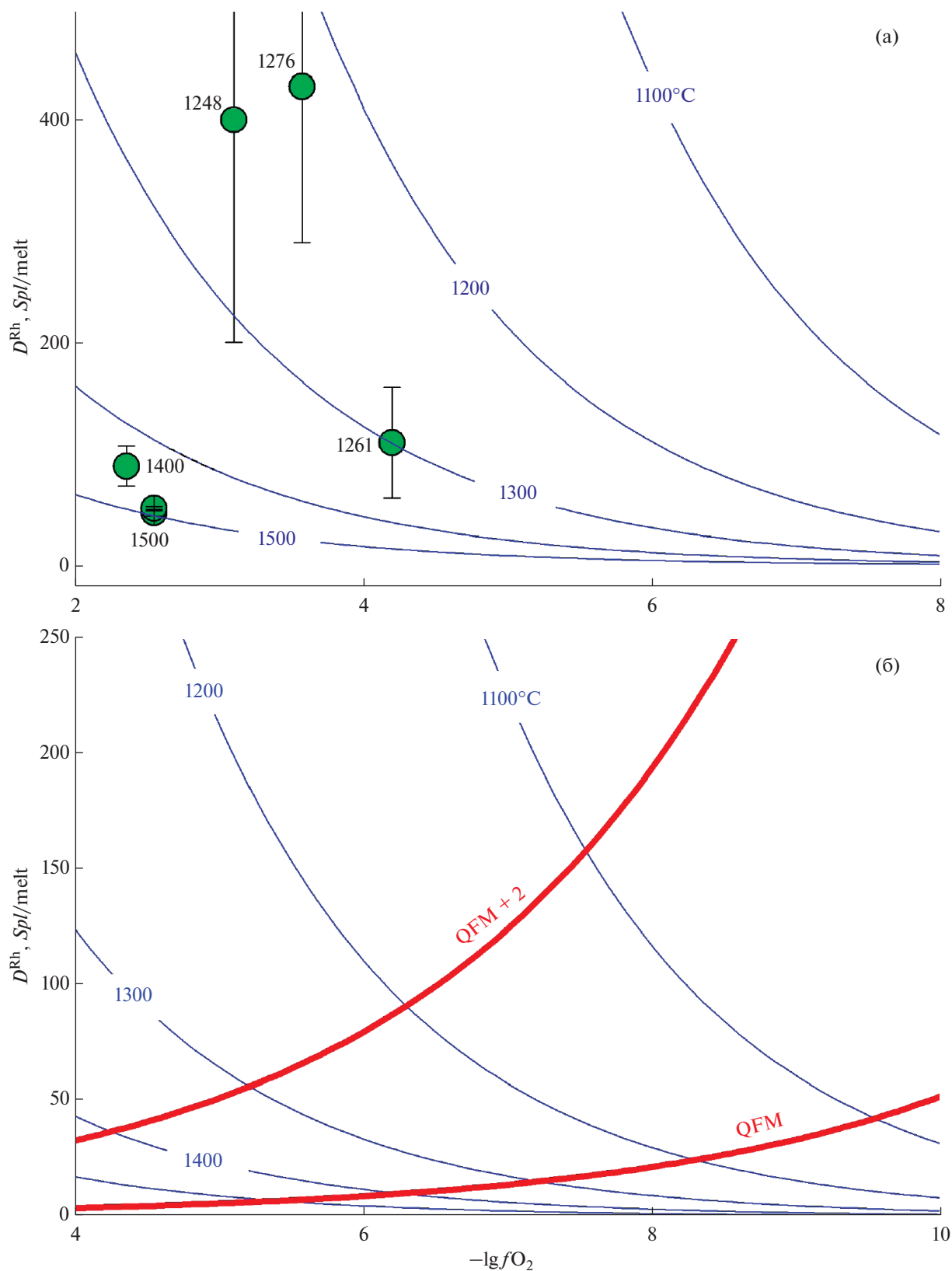


Рис. 5. Изоплеты D^{Rh} , рассчитанные в соответствии с уравнением (12).

(а) – для сравнения показаны экспериментальные точки при данных $T-f\text{O}_2$ параметрах; (б) – для наглядности показана более восстановительная область, характеризующая значения D^{Rh} при различных температурах и летучести кислорода, равной буферу QFM и QFM + 2.

ходритового материала последующей за дифференциацией Земли на мантию и ядро.

Предложенное уравнение позволяет отбраковать экспериментальные стекла, заведомо контактированные микровключениями металлического Rh, и исключить таким образом, по крайней мере, грубые ошибки в определении коэффициентов распределения Rh между минералом и расплавом. Показано, что в условиях буфера QFM при любых значениях температуры родий совместим со структурой шпинели (магнетита, хромита).

Благодарности. Автор признателен А.А. Арискину за конструктивное обсуждение результатов настоящей работы.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках Госзадания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арискин А.А., Борисов А.А., Бармина Г.С.* Моделирование равновесия железо-силикатный расплав в базальтовых системах // *Геохимия*. 1992. № 9. С. 1231–1240.
- Borisov A., Danyushevsky L.* The effect of silica contents on Pd, Pt and Rh solubilities in silicate melts: An experimental study // *Eur. J. Mineral.* 2011. V. 23. P. 355–367.
- Borisov A., Lahaye Y., Palme H.* The effect of TiO₂ on Pd, Ni and Fe solubilities in silicate melts // *Amer. Mineral.* 2004. V. 89. P. 564–57.
- Borisov A., Palme H.* Solubility of Ir in silicate melts: New data from experiments with Ir₁₀Pt₉₀ alloys // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 481–485.
- Borisov A., Palme H.* Experimental determination of the solubility of Au in silicate melts // *Mineral. Petrol.* 1996. V. 56. P. 297–312.
- Borisov A., Palme H.* Experimental determination of the solubility of Pt in silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 4349–4357.
- Borisov A., Palme H., Spettel B.* Solubility of palladium in silicate melts: Implications for core formation in the Earth // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 705–716.
- Bouhifd M.A., Jephcoat A.P.* The effect of pressure on partitioning of Ni and Co between silicate and iron-rich metal liquids: A diamond-anvil cell study // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 209. P. 245–255.
- Brenan J.M., Bennett N.R., Zajacz Z.* Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation // *Rev. Mineral. Geochem.* 2016. V. 81. P. 1–87.
- Brenan J.M., Finnigan C.F., McDonough W.F., Homolova V.* Experimental constraints on the partitioning of Ru, Rh, Ir, Pt and Pd between chromite and silicate melt: The importance of ferric iron // *Chem. Geol.* 2012. V. 302–303. P. 16–32.
- Brenan J.M., McDonough W.F., Dalpé C.* Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum-group elements between olivine and silicate melt // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 212. P. 135–150.
- Capobianco C.J., Hervig R.L., Drake M.* Experiments on crystal/liquid partitioning of Ru, Rh and Pd for magnetite and hematite solid solutions crystallizing from silicate melt // *Chem. Geol.* 1994. V. 113. P. 23–43.
- Ertel W., O'Neil H.St. C., Sylvester P.J., Dingwell D.B.* Solubility of Pt and Rh in haplobasaltic silicate melt at 1300°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 2439–2449.
- Fortenfant S.S., Günther D., Dingwell D.B., Rubie D.C.* Temperature dependence of Pt and Rh solubilities in a haplobasaltic melt // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 123–131.
- Jacob K.T., Priya S., Waseda Y.* Thermodynamic properties and phase equilibria for Pt-Rh alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1998. V. 29. P. 1545–1550.
- Jones J.H., Drake M.J.* Geochemical constraints on core formation in the Earth // *Nature*. 1986. V. 322. P. 221–228.
- Holzheid A., Borisov A., Palme H.* The effect of oxygen fugacity and temperature on solubilities of nickel, cobalt and molybdenum in silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 1975–1981.
- Kimura K., Lewis R.S., Anders E.* Distribution of gold and rhenium between nickel-iron and silicate melts: Implications for the abundances of siderophile elements on the Earth and Moon // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1974. V. 38. P. 683–701.
- Malavergne V., Charon E., Jones J. et al.* The formation of nuggets of highly siderophile elements in quenched silicate melts at high temperatures: Before or during the silicate quench? // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2016. V. 434. P. 197–207.
- McDonough W.F., Sun S.-s.* The composition of the Earth // *Chem. Geol.* 1995. V. 120. P. 223–253.
- Murthy V.R.* Early differentiation of the Earth and the problem of mantle siderophile elements: A new approach // *Science*. 1991. V. 253. P. 303–306.
- Murthy V.R., Karato S.* Core formation and chemical equilibrium in the Earth – II: Chemical consequences for the mantle and core // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1997. V. 100. P. 87–95.
- Nakamura S., Sano N.* Solubility of platinum in molten fluxes as a measure of basicity // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1997. V. 28. P. 103–108.
- Righter K., Campbell A.J., Humayun M., Hervig R.L.* Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P. 867–880.
- Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. 1976. V. A32. P. 751–767.
- Schmitt W., Palme H., Wanke H.* Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Mo, and W and some implications for the early evolution of the Earth // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 173–185.
- Wiraseranee C., Okabe T.H., Morita K.* Dissolution Behavior of Rhodium in the Na₂O-SiO₂ and CaO-SiO₂ slags // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2013. V. 44. P. 584–592.
- Wood B.J., Walter M.J., Wade J.* Accretion of the Earth and segregation of its core // *Nature*. 2006. V. 441. P. 825–833.

Rhodium Solubility in Silicate Melts

A. A. Borisov

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

All published data on Rh solubility in silicate melts were combined to obtain the equation connecting Rh solubility with temperature, oxygen fugacity and a melt composition. It is demonstrated that Rh is dissolved in a melt as Rh^{2+} in the entire experimental $f\text{O}_2$ range, from pure oxygen to QFM + 2 (QFM – quartz-magnetite-fayalite buffer). Temperature dependence of Rh solubility is anomalous. Similar to other noble metals solubilities, at fixed $f\text{O}_2$ the Rh solubility is increased with temperature increasing. Rh metal/silicate partition coefficient was calculated ($D_{\text{Me/Sil}}^{\text{Rh}} \approx 3.5 \times 10^7$) for the conditions expected for the Earth differentiation on core and mantle. It is demonstrated that the late chondritic veneer model is most suitable to explain high Rh contents in upper mantle rocks. Suggested equation allows to discard the experimental glasses contaminated with metallic Rh micronuggets and therefore to exclude at least rough errors in the determination of Rh partition coefficients between rock-forming minerals and melt.

Keywords: Rh, silicate melt, Earth accretion, spinel