УЛК 552.11:552.13

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Ni_vFe_{1-v}

© 2025 г. В. Н. Девятова*, А. Г. Симакин, А. Н. Некрасов

Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

e-mail: dev@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2024 г. После доработки 25.10.2024 г. Принята к публикации 11.11.2024 г.

Для широко распространенного в серпентенизированных ультрабазитах аваруита Ni₃Fe и других (Ni-Fe)-фаз проведен термодинамический анализ окисления Ni_xFe_{1-x} в широком интервале температур (400-1873 К) и коровом давлении (до 2 Кб). Получено, что фугитивность кислорода fO_2 равновесия $\gamma(Ni_xFe_{1-x})$ -оксиды железа находится в диапазоне NNO–IW. Для $\gamma(Ni_xFe_{1-x})$ с мольной долей железа $x \ge 0.5$ фугитивность кислорода приближается к буферу IW. Реакция камасита α(Ni_{0.05}Fe_{0.95}) с кислородом близка к буферным реакциями IW-IM. Фугитивность кислорода, при которой сохраняется аваруит при T = 400-600 K не превышает $\Delta QFM = -7.8 \div$ $\div -5.2$, для T > 1000 - 1200 К – $\Delta QFM = -2.7 \div -2.0$. Полученные аппроксимации температурной зависимости фугитивности кислорода могут быть использованы для оценки редоксусловий для малосульфидных систем с участием Ni_xFe_{1-x} в условиях земной коры.

Ключевые слова: серпентинизация, аваруит, железо-никелевые сплавы, окисление, фугитивность кислорода и серы

DOI: 10.31857/S0016752525030027, EDN: FXUUNG

ВВЕДЕНИЕ

Аваруит – железо-никелевый интерметаллид с составом Ni₂₋₃Fe, устойчивый при температуре ниже $T < 4\tilde{4}\tilde{7}$ °C, широко распространенный акцессорный в серпентинизированных перидотитах и офиолитах (Рамдор, 1967; Пучков, Штейнберг, 1990; Eckstrand, 1975). Аваруит был обнаружен и в современных перидотитах Срединно-Атлантического хребта (СОХ) (Базылев, 1997. 2000). Образование интерметаллида связывается с восстановительной обстановкой, возникающей при серпентинизации в условиях низкого соотношения флюид/порода около $\sim 0.2-1$ (Abrajano, 1964; Chamberlain et al., 1965).

Pasteris, 1984; Alt, Shanks, 1998; Klein et al., 2009). Возможным источником Ni для формирования аваруита считаются Ni-содержащие силикаты – оливин, пироксен (реакция 1) (Kanehira et al., 1975; Alt, Shanks, 1998; Filippidis, 1982, 1985).

Реакции 1 и 2 (а, б) представлены без учета коэффициентов, в виде, опубликованном в соответствующих статьях (Filippidis 1985; Chamberlain et al., 1965). Здесь и далее сокращение минералов даны по Варру (Warr, 2021) табл. 1.

Другим возможным источником аваруита считаются Ni-содержащие сульфиды (реакции 2, а-д) (Eckstrand, 1975; Frost, 1985; Krishna Rao,

$$Ol^{Ni} + fluid = Srp + Brc + Mag + Awr,$$
 (Filippidis, 1985) (1)
(Mg, Fe, Ni)₂ SiO₄ + H₂O = (Mg, Fe)₃ Si₂O₅ (OH)₄ + Mg(OH)₂ + Fe₃O₄ + Ni₃Fe + H₂.
Pn + H₂ = Awr + Po + H₂S, (Chamberlain et al., 1965) (2a)
Pn + Hz + H₂ = Awr + Hz + H₂S, (Chamberlain et al., 1965) (2b)
Pn + 6Hz + 20H₂O = 27Awr + 20H₂S + 10O₂, (Frost, 1985) (2b)
2Hz + Mag + 6H₂O = 12Awr + 6H₂S + 10O₂, (Frost, 1985) (2r)
8Po + Pn + 8.88O₂ = 2.22Mag + Pn + 0.33Awr + 4S₂, (Eckstrand, 1975) (2д)
8FeS + Fe₄ s Ni₄ sS₈ + 8.88O₂ = 2.22Fe₂O₄ + Fe₅ s Ni₃ sS₈ + 0.33Ni₂Fe + 4S₂.

Символ	Формула	Название		
Awr	Ni ₃ Fe	Аваруит		
Brc	Mg(OH) ₂	Брусит		
Bz	NiO	Бунзенит		
Chr	Fe(Fe,Cr)O ₄	Хромит		
Hm	Fe ₂ O ₃	Гематит		
Hz	Ni ₃ S ₂	Хизлевудит		
Mag	Fe ₃ O ₄	Магнетит		
Ml	NiS	Миллерит		
Ol	(Mg,Fe,Ni) ₂ SiO ₄	Оливин		
Pn	(Fe,Ni) ₉ S ₈	Пентландит		
Ро	FeS	Пирротин		
Px	(Mg,Fe)SiO ₃	Пироксен		
Pyr	FeS ₂	Пирит		
Srp	$(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$	Серпентин		
Wu	Fe _{0.947} O	Вюстит		

Таблица 1. Расшифровка символов минералов

Помимо аваруита, известны еще несколько железо-никелевых минералов с большим содержанием железа — камасит, тэнит, тетратэнит (табл. 2). До недавнего времени считалось, что в земных горных породах они не встречаются и являются минералами метеоритов. Однако появились публикации о единичных находках тэнита, тэтратэнита в офиолитовых комплексах Северной Индии (Nayak, Meyer, 2015) и Южного Ирана (Rajabzadeh, Moosavinasab, 2013). В составе офиолитового комплекса Фараяб (Ю. Иран) описано самородное железо с примесью никеля 2 ат. %, что приближается к составу камасита (Rajabzadeh, Moosavinasab, 2013).

Обычно Fe-Ni-фазы встречаются в виде небольших, микронных зерен в серпентинитовых жилках (рис. 1), но также отмечаются

мономинеральные аваруитовые прожилки в серпентините и каемки вокруг пентландита (Kutyrev et al., 2023). К самой крупной находке никель-железного сплава относится упоминание о 45 кг валуне джозефинита на россыпях, связанных с офиолитовым массивом Джозефины (США) (Jamieson, 1905; Frost, 1985). Джозефинитом до 1970 годов иногда называли аваруит (Ramdohr, 1950). Сейчас этот термин применяют к аваруиттэнит-гранатовым сросткам (Bird, Weathers, 1979; Göpel et al., 1990).

Для аваруита наиболее распространена ассоциация с сульфидами (пентландитом, пирротином, хизлевудитом) и магнетитом. Реже встречаются срастания с хромитом, элементами платиновой группы (Базылев, 2000; Макеев, Брянчанинова, 1999; Новаков и др., 2014).

Парагенезис железо-никелевых сплавов с оксидами или сульфидами железа-никеля позволяет оценить фугитивность кислорода и серы. Такие оценки известны для 127 °С (Eckstrand, 1975), 100-500 °C, 200 МПа (Frost, 1985), 150-400 °C, 50 МПа (Klein, Bach, 2009), 300 °C, 500 МПа и 550 °C, 2 ГПа (Evans et al., 2023). Согласно расчетам Фроста (Frost, 1985), появление аваруита Ni₃Fe в парагенезисе серпентин-оливин-брусит-магнетит в условиях зеленосланцевого метаморфизма достигается при фугитивности кислорода на уровне ΔOFM -5.3. В присутствии серы при 300 °C, 200 МПа тройная ассоциация аваруит-магнетит-пентландит отвечает фугитивности серы относительно пентландит-пирит-магнетитовой точки *f*S₂= Δ PPM-9. Кляйн и Бах уточнили термодинамические данные по оксидам, сульфидам, сплавам металлов и провели подробный анализ для расширенной системы Fe-Ni-Co-O-S. Фугитивность кислорода тройной ассоциации аваруит-магнетит-пирротин отвечает ΔQFM -5.9 при 350 °C, 50 МПа (Klein, Bach, 2009).

Оценки фугитивности кислорода при окислении тэнита и камасита представлены данными, полученными для экстремальных параметров:

Название	Символ	Ni Ат. %	Тип ячейки	Простр. группа	Структура	Сингония, тип решетки	Тип структуры
Камасит	αFe	3-9	A1	Fm-3m	неуп*	Куб. (ОЦК)	W
Тэнит	γNiFe	20-50	A2	Im-3m	неуп	Куб. (ГЦК)	Cu
Тетратэнит	γ'NiFe	>50	L1 ₀	P4/mmm	уп**	Тетрагон.	CuAu
Аваруит	$\gamma_2 Ni_3 Fe$	66-75	L1 ₂	Pm-3m	уп	Куб. (ГЦК)	AuCu ₃

Таблица 2. Характеристики наиболее распространенных минералов системы ($Ni_v Fe_{1-v}$)

Примечания. * – неупорядоченная структура, атомы разных металлов полагаются статистически в ячейке, ** – упорядоченная структура, атомы металлов занимают упорядоченные позиции. Использованы данные: Костов, 1971; Cacciamani et al., 2006; Anthony et al., 2003; http://mincryst.iem.ac.ru; https://handbookofmineralogy.org.

215



Рис. 1. ВSE-изображения исследованного нами серпентинизированного гарцбургита ЮВ склона массива Рай-Из Полярный Урал (образец Геологического музея им. А.А. Чернова Института геологии Коми НЦ УрО РАН из коллекции Макеева А.Б., предоставлен Силаевым В.И.) (а) общий вид; (б) аваруит-пентландитовое срастание в серпентинитовом прожилке. *Аwr* – аваруит, *Chr* – хромит, *Lz* – лизардит (серпентин), *Mag* – магнетит, *Pn* – пентландит, *Po* – пирротин.

MF

Ol

земного ядра (Wood et al., 2008, Bonnand, Halliday, 2018) или космических условий (Williams, 1971; Osadchii et al., 2017). В соответствии с реакцией (3) фугитивность кислорода при этих условиях отвечает значениям ниже буфера IW.

$$Px^{ss} + (Ni,Fe)^{ss} + 0.5O_2 = Ol^{ss},$$
 (3)

 $\text{FeSiO}_3 + \text{Fe} + 0.5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$. (Osadchii et al., 2017)

При атмосферном давлении и температурах $T \ge 1065$ К изучено окисление сплавов Ni_xFe_{1-x}, в том числе камаситового, тэнитового и аваруитового составов (Dalvi, Sridhar, 1976; Rhamdhani et al., 2008). Установлено, что окисление сплавов Ni_{0.5-0.9}Fe_{0.5-0.1} при температуре 1273 К происходит при $fO_2 \ge \Delta QFM$ -4 (рис. 4, 7).

Таким образом, на сегодняшний день существуют разрозненные оценки равновесной фугитивности кислорода при окислении сплавов (Ni,Fe)_{ss}. В настоящей работе представлен термодинамический анализ буферных реакций (Ni,Fe)_{ss}-магнетит, (Ni,Fe)_{ss}-вюстит в широком интервале температур и коровом давлении. Рассчитана фугитивность кислорода для малосульфидной системы, при которой возможно формирование сплава (Ni,Fe)_{ss} в условиях земной коры и его сохранение при прогрессивном метаморфизме.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СПЛАВА

Фазовая диаграмма системы Fe—Ni известна по многочисленным работам (рис. 2) (Swartzendruber, Itkin, 1991; Yang et al., 1996; Cacciamani et al., 2006, 2010). В субсолидусной области выделяют несколько устойчивых сплавов и интерметаллидов имеющих различные структурные характеристики и магнитные свойства (рис. 2, табл. 2). Тетратэнит (γ'NiFe) на фазовой диаграмме (рис. 2) отсутствует. Он имеет тот же состав, что



Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Fe-Ni по экспериментальным данным обзора (Сассiamani et al., 2006; Chuang et al., 1986). γ , γ_1 – сплавы γ (NiFe) с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК) с различными магнитными характеристиками, γ_2 – интерметаллид Ni₂₋₃Fe (ГЦК), α Fe, δ Fe – сплавы с объемоцентрированной кубической решеткой (ОЦК); *T*с – температура Кюри, *p* – парамагнитное состояние, *f* – ферромагнитное состояние; *1* – фазовые границы; *2* – границы магнитных переходов; *3* – встречаемые в природе фазы: *Km* – камасит, *Tae* – тэнит, *Awr* – аваруит. рым данным моноклинной сингонией и магнитными свойствами. Предположительно, тетратэнит является метастабильной фазой, формирующейся при температуре ниже 673 К (Chuang et al., 1986: Ohnuma et al., 2019).

Для термодинамического описания свойств многокомпонентных сплавов и интерметаллидов широкое распространение получил САLРНАD-метод (Кауфман, Бернштейн, 1972), предложенный Кауфманом в 1960-х годах. Термодинамическая модель сплавов в CALPHAD-методе описывается по модели твердых растворов. Отличием термодинамики сплавов, интерметаллидов от силикатов является необнуление ниже температуры Кюри магнитного вклада в изменение внутренней энергии и существование большого числа структурных состояний (табл. 2, рис. 2). Энергия Гиббса сплавов, обладающих магнитными свойствами, выражается:

$$G = G_{\text{FeNi}}^{\phi} + G_{mix}^{id} + G_{ex} + G_{mang}, \qquad (4)$$

где $G^0_{\text{FeNi}} = X_{\text{Fe}} G^0 \phi_{\text{Fe}} + X_{\text{Ni}} G^0 \phi_{\text{Ni}}, G^0$ – энергия Гибб-са для чистых металлов, где ϕ – тип кристаллической решетки металла, отвечающий типу кристаллической решетки сплава, Х-мольные доли металлов в сплаве; $G_{mix}^{id} = RT\Sigma x_i \ln(x_i) - идеальное смешение; <math>G_{ex} = \Sigma x_n x_{n+1} W_{n, n+1} (x_n - x_{n+1}) - из-$ быточная функция смешния по модели Редлиха-Кистера, W- эмпирические параметры взаимодействия компонентов; $G_{mag} = TS_{mag} = TR \ln(\beta_0 + 1)f(\tau)$, вклад магнитного упорядочения по модели Идена-Хиллерта-Ярла (Hillert, Jarl, 1978), где, $\tau = T/Tc$, T – температура (K), Tc – температура Кюри (К), β₀ – средний магнитный момент, $f(\tau)$ — функция относительной температуры τ . зависящая от типа кристаллической структуры и магнитного состояния.

Расчет термодинамических параметров α, $\gamma(Ni_{1-x}Fe_x)$ велся в свободно распространяемом программном пакете OpenCalphad CAE 007 база данных saf2507. База данных включает в себя информацию по различным структурным состояниям системы Fe–Ni: энтальпии, энтропии, температурной зависимости теплоемкости, температуре Кюри, магнитным свойствам сплавов.

Термодинамические данные для железа (ГЦК) уFe, взятые по OpenCalphad CAE 007, для 298 К близки к значениям, использовавшимся в работе Ховальда (Howald, 1999, 2003), для интервала температур 1184–1665 К близки к данным по Fe^{гцк} справочника Барина (Barin, 1995).

При расчетах использовалась активность железа в сплаве Ni_{100-x}Fe_x, полученная с использованием OpenCalphad CAE 007 (рис. 3, табл. 3). Для аваруита сопоставлена активность, полученная через OpenCalphad CAE 007 и полученная при расчете

и тэнит, но обладает тетрагональной, а по некото- с использованием термодинамических моделей Ховальда (Howald, 2003) и Чуанга (Chuang et al., 1986). Воспользоваться термодинамической моделью Шварцендрубера и Иткина (Swartzendruber. Itkin. 1991) не удалось из-за опечаток в представлении выражения избыточной энергии фаз для ГЦК-фазы и аваруита. По модели Ховальда (Howald, 2003) были посчитаны избыточные энергии смешения и коэффициенты активности:

$$G_{ex}^{\text{Fe}} = G_{ex} + (1 - X_{\text{Fe}})(\partial G_{ex}/\partial x)_T, \qquad (5)$$

$$\ln\gamma^{\rm Fe} = G \frac{{\rm Fe}}{ex} / RT.$$
 (6)

Полученные величины активностей близки для получаемых через программный пакет Open-Calphad CAE 007 (рис. 3). Также были сопоставлены данные по температурной зависимости активности компонентов аваруита для T < 789 K. Активности компонентов представлены функциями (Chuang et al., 1986):

$$\ln a_{\rm Fe} = 4.042 - 6144.89/T,\tag{7}$$

$$\ln a_{\rm Ni} = 0.76499 - 877.13/T.$$
 (8)

По сравнению с данными, полученными с помощью OpenCalphad CAE 007, активности железа для низкотемпературной области по Чуангу (Chuang et al., 1986) имеют большее отклонение от



Рис. 3. Активности компонентов a_{Fe} и a_{Ni} : 1 – изотермы 400-1600 К, шаг 400 К, 2-области распада; 3 - T = 1273 K (Ono et al., 1977; Conard et al., 1978); 4 - T = 1063 K (Dalvi, Sridhar, 1976); 5, 6, 7 - pacyet для аваруита Ni₃Fe (Chuang et al., 1986): $5 - a_{Fe}$ для при T = 400 и 700 K, $6 - a_{Ni} T = 400$, 7 - 700 K, $8 - a_{Fe}$ для при T = 400 и 700 К (Howald, 2003).

Таблица 3. Активности ү(Fe,Ni) для некоторых составов							
X _{Fe}	a _{Fe}	a _{Ni}	<i>T</i> , K	X _{Fe}	a _{Fe}	a _{Ni}	
0.1	0.00015	0.82927	1273	0.5	0.48517	0.35096	
0.1	0.00298	0.84887	1400	0.5	0.49033	0.36861	
0.1	0.01522	0.85770	1600	0.5	0.48962	0.39423	
0.1	0.02818	0.86445	1800	0.5	0.47667	0.38969	
0.1	0.03972	0.87140	1873	0.5	0.46649	0.37696	
0.1	0.04102	0.87998	800	0.75	0.77955	0.11601	
0.1	0.04996	0.87687	1000	0.75	0.77781	0.13512	
0.1	0.05904	0.88115	1200	0.75	0.76919	0.15421	
0.1	0.06423	0.84597	1273	0.75	0.75773	0.16587	
0.1	0.06157	0.81101	1400	0.75	0.76418	0.16942	
0.25	0.00868	0.33627	1600	0.75	0.75866	0.18177	
0.25	0.07229	0.49078	1800	0.75	0.75517	0.17251	
0.25	0.10389	0.56100	1873	0.75	0.72579	0.16882	
0.25	0.13770	0.62695	1000	0.9	0.91018	0.05912	
	тивности γ(Fe X _{Fe} 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1	X _{Fe} a _{Fe} 0.1 0.00015 0.1 0.00298 0.1 0.00298 0.1 0.01522 0.1 0.01522 0.1 0.01522 0.1 0.02818 0.1 0.03972 0.1 0.03972 0.1 0.04102 0.1 0.04102 0.1 0.05904 0.1 0.05904 0.1 0.06423 0.1 0.06157 0.25 0.00868 0.25 0.10389 0.25 0.13770	кивности ү(Fe,Ni) для некоторых составов X_{Fe} a_{Fe} a_{Ni} 0.10.000150.829270.10.002980.848870.10.015220.857700.10.015220.857700.10.028180.864450.10.039720.871400.10.041020.879980.10.049960.876870.10.059040.881150.10.064230.845970.10.061570.811010.250.072290.490780.250.103890.561000.250.137700.62695	кивности ү(Fe,Ni) для некоторых составов X_{Fe} a_{Fe} a_{Ni} T, K 0.10.000150.8292712730.10.002980.8488714000.10.015220.8577016000.10.028180.8644518000.10.039720.8714018730.10.041020.879988000.10.049960.8768710000.10.059040.8811512000.10.064230.8459712730.10.061570.8110114000.250.072290.4907818000.250.103890.5610018730.250.137700.626951000	X _{Fe} a _{Fe} a _{Ni} T, K X _{Fe} 0.1 0.00015 0.82927 1273 0.5 0.1 0.00298 0.84887 1400 0.5 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.1 0.02818 0.86445 1800 0.5 0.1 0.02818 0.86445 1800 0.5 0.1 0.03972 0.87140 1873 0.5 0.1 0.04102 0.87998 800 0.75 0.1 0.04996 0.87687 1000 0.75 0.1 0.05904 0.88115 1200 0.75 0.1 0.06423 0.84597 1273 0.75 0.1 0.06423 0.84597 1273 0.75 0.1 0.06157 0.81101 1400 0.75 0.25 0.00868 0.33627 1600 0.75 0.25 <t< td=""><td>Х_{Fe} a_{Fe} a_{Ni} T, K X_{Fe} a_{Fe} 0.1 0.00015 0.82927 1273 0.5 0.48517 0.1 0.00298 0.84887 1400 0.5 0.49033 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.49033 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.49033 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.49033 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.49033 0.1 0.02818 0.86445 1800 0.5 0.46649 0.1 0.03972 0.87140 1873 0.5 0.46649 0.1 0.04102 0.87687 1000 0.75 0.77955 0.1 0.04996 0.87687 1000 0.75 0.76919 0.1 0.06423 0.84597 1273 0.75 0.75773 0.1 0.06157 0.81101 1400 0.75</td></t<>	Х _{Fe} a_{Fe} a_{Ni} T, K X_{Fe} a_{Fe} 0.1 0.00015 0.82927 1273 0.5 0.48517 0.1 0.00298 0.84887 1400 0.5 0.49033 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.49033 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.49033 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.49033 0.1 0.01522 0.85770 1600 0.5 0.49033 0.1 0.02818 0.86445 1800 0.5 0.46649 0.1 0.03972 0.87140 1873 0.5 0.46649 0.1 0.04102 0.87687 1000 0.75 0.77955 0.1 0.04996 0.87687 1000 0.75 0.76919 0.1 0.06423 0.84597 1273 0.75 0.75773 0.1 0.06157 0.81101 1400 0.75	

0.64250

0.66571

0.66538

0.68280

0.66730

0.64589

0.12148

0.23003

0.30126

0.33565

1200

1273

1400

1600

1800

1873

600

800

1000

1200

0.9

0.9

0.9

0.9

0.9

0.9

0.95*

0.95*

0.95*

0.95*

0.90780

0.90712

0.90611

0.90484

0.90644

0.87148

0.97181

0.95551

0.93805

0.95332

0.06448

0.06610

0.06863

0.07192

0.06619

0.06824

0.03283

0.04802

0.04165

0.03330

Примечания. * – расчет для α(Fe,Ni).

0.25

0.25

0.25

0.25

0.25

0.25

0.5

0.5

0.5

0.5

0.16692

0.16244

0.18434

0.19790

0.19788

0.19103

0.55180

0.50855

0.48212

0.49248

идеальности, чем активности, полученные через OpenCalphad. Также большее отклонение от идеальности по сравнению с используемыми нами величинами активности наблюдается в более высокотемпературной области. Активность металлов в сплаве для 1273 К, по данным Конарда с соавторами (Conard et al., 1978), для железа близка к расчетной активности при 800 К, а для никеля – к активности по OpenCalphad при 1000 К (рис. 3). Т. е. значения, использованные нами, имеют меньшее отклонение от идеальных твердых растворов, по сравнению с расчетными данными Чуанга (Chuang et al.,1986), Ховальда (Howald, 2003) и экспериментальными Конарда (Conard et al., 1978).

Расчет уравнений реакций (9–11), и представленных на рис. 6, проводился с использованием термодинамической базы данных Барина (Barin, 1995) в среде Maple13. Мольные объемы использовались по данным Роби, Хеменгуэя (Robie, Hemingway, 1995). Термодинамические данные для пентландита

1200

1273

1400

1600

1800

1873

600

800

1000

1200

определялись исходя из свойств аддитивности термодинамических функций. Энергия формирования Гиббса ΔG_f^0 пентландита рассчитывалась по уравнению реакции (Ni_{4.5}Fe_{4.5})S₈ = = Ni₃S₂ + 1.5NiS + 4.5FeS и составила –819.1 КДж, что близко к значению $\Delta G_f^0 = -835.2$ КДж, использованной в работе Клейна и Баха (Klein, Bach, 2009). Аппроксимация lgfO₂ буферов QFM, NNO взяты по работе Фроста (Frost, 1991). Расчет проводился для давления 100 МПа.

РАСЧЕТ ФУГИТИВНОСТИ КИСЛОРОДА

Процессы окисления и сульфидизации сплавов и интерметаллидов детально изучены. Окисление происходит за счет диффузии кислорода при достижении параметров окисления металлов, входящих в состав интерметаллидов и сплавов (Вестбрук, 1970; Бенар, 1969; Тюрин, 2011). Аналогично происходит процесс сульфидизации. Для Ni–Fe-сплава происходит в первую очередь избирательное окисление Fe с образование магнетита (Fe₃O₄) при низких температурах и вюстита (Fe_{0.947}O) с повышением температуры. При этом происходит обогащения сплава никелем, вплоть до выделения металлического никеля (Rhamdhani et al., 2008; Shao et al., 2020).

Окисление сплава/интерметаллида $Ni_{100-x}Fe_x$ описывалось реакциями (9, 10). Для камаситового состава использовались данные по α Fe (ОЦК).

$$3Fe^{ss}_{\Gamma\amalg K} + 2O_2 = Fe_3O_4,$$

$$\ln fO_2 = (\Delta G/RT - 3\ln a_{Fe})/2, \qquad (9)$$

$$Fe^{ss}_{\Gamma \amalg K} + 0.53O_2 = 1.06Fe_{0.947}O,$$
$$\ln fO_2 = (\Delta G / RT - \ln a_{Fe}) / 0.53.$$
(10)

Процесс сульфидизации рассчитывался в соответствии с реакцией (11):

$$3\mathrm{Ni}^{ss}_{\Gamma \amalg \mathrm{K}} + \mathrm{S}_{2} = \mathrm{Ni}_{3}\mathrm{S}_{2},$$
$$\ln f \mathrm{S}_{2} = \Delta G / RT - 3\ln a_{\mathrm{Ni}}, \qquad (11)$$

где a_{Metal} – активность металла в сплаве (табл. 2).

В расчетах не учитывается возможное вхождение никеля в состав оксидов и возможное появление никельсодержащей шпинели. По нашим предварительным расчетам и данным (Dalvi, Sridhar, 1976; Luoma, 1995; Rhamdhani et al., 2008) шпинель NiFe₂O₄ появляется при большей фугитивности кислорода, нежели получено в равновесиях (9, 10). В представленных расчетах активность магнетита и вюстита принята за единицу a = 1. Термин аваруит при температуре выше T > 720 К условен, т. к. при этих параметрах

ГЕОХИМИЯ том 70 № 3 2025

существует неупорядоченный сплав аваруитового состава. Для расчета диаграммы в интенсивных параметрах fO_2-fS_2 пентландит принимался как минерал постоянного состава (Fe_{4.5}Ni_{4.5})S₈.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные результаты представлены на рис. 4, 5. Расчетная фугитивность кислорода fO_2 равновесия $\gamma(Ni_xFe_{1-x})$ -оксиды железа ожидаемо находится в диапазоне NNO–IW, и рост фугитивности кислорода сопряжен с увеличением содержания никеля в его составе. Получено, что для сплавов $\gamma(Ni_xFe_{1-x})$ с мольной долей железа от $x \ge 0.5$ фугитивность кислорода приближается к буферу IW. Фугитивность кислорода контролирующая реакцию камасита с кислородом $\alpha(Fe_{0.95}Ni_{0.05})$ близка к параметрам протекания буферных реакций IW–IM.

Полученные фугитивности кислорода аппроксимированы уравнениями вида $\lg/O_2 = A + B/T$ и представлены в табл. 4. На рис. 5 видно отклонение аппроксимации от расчетной линии. При температурах более 1000 К аппроксимация довольно точно описывает расчетную кривую, при температуре менее T < 1000 К линия аппроксимация в пределах ошибки имеет заниженные оценки. Излом линии определяется равновесием $3Wu + 0.5O_2 = Mag$.



Рис. 4. Расчетная фугитивность кислорода для буферов $\gamma(\text{Fe}_x\text{Ni}_y)$ - $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$, $\gamma(\text{Fe}_x\text{Ni}_y)$ - Fe_3O_4 , относительно буфера QFM (кварц-фаялит-магнетит); 1 - QFM и IW, IM, WM; 2 - изоплеты составов $\gamma(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})$: x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.90 и $\alpha(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}) = 0.95; 3-7 -$ расчетные и экспериментальные данные для различных составов. Цифры рядом с точками – мольная доля железа в сплаве: 3 - Frost, 1985; 4 - Eckstrand, 1975; 5 - Rhamdhani et al., 2008, 6 - Dalvi, Sridhar, 1976; 7 - Shao et al., 2020.



Рис. 5. Расчетная фугитивность кислорода для буфера Awr—Fe_{0.947}O, Awr—Fe₃O₄ относительно буфера кварц-фаялит—магнетит QFM. *1* — расчет буфера AwM (аваруит-магнетит), AwW (аваруит-вюстит) с учетом активности железа; *2* — аппроксимация расчетной кривой; *3* — расчет фугитивности при коэффициенте активности $\gamma^{Fe} = 1$; *4* — буферы NNO (никель-бунзенит), IM, IW (железо-магнетит, железо-вюстит); *5* — метастабильные области реакций IM, IW; *6* — HM (магнетит-гематит), CCp (медь-куприт), QFM (кварц-фаялит-магнетит); *7*—*10* — параметры нонвариантных точек аваруит-пентландит-магнетит: *7*— Eckstrand, 1975; *8* — Foustoukos et al., 2015; *9* — Klein, Bach, 2009; *10* — Frost, 1985; *11* — Rhamdhani et al., 2008; *12* — Dalvi, Sridhar, 1976; *13* — Olsen, 1963.

Рисунок 5 демонстрирует влияние неидеальности смешения на устойчивость аваруита. При коэффициенте активности $\gamma_{Fe} = 1$ (идеальное смешение) в низкотемпературной области фугитивность близка к равновесию IM ($\Delta QFM = -6.2$, T = 600 K). Фугитивность кислорода для реакции с аваруитом, полученная с учетом активности железа, на 1–2 логарифмических единиц выше в области низких температур и для температур 400–600 K составляет $\Delta QFM = -7.8 \div -5.2$. При T > 1000-1200 K фугитивность кислорода для расчета идеального и неидеального твердого раствора аваруита почти совпадают ($\Delta QFM = -2.7 \div -2.0$).

Для аваруита проведен термодинамический анализ системы Fe–Ni–S–O при T = 600 K в координатах lgfO₂–lgfS₂ (рис. 6). Образование магнетита и изменение состава интерметаллида, согласно проведенным расчетам, происходит при Δ QFM ≥ -5 . Полное исчезновение сплава возможно при фугитивности кислорода выше буфера NNO. Сульфидизация сплава начинается при параметрах, отвечающих буферу NNS (никель-хизлевудит), при этом происходит увеличение железистости сплава. По проведенным расчетам тройная ассоциация сплав-пентландит-магнетит отвечает PPM-8.



Рис. 6. Фазовые отношения с участием аваруита в системе Fe-Ni-O-S. Расчет при 600 K, 100 МПа. 1 – расчетные линии моновариантных реакций. Заштрихованная область – изменение состава сплава при окислении или сульфидизации; 2 – 573 K, 50 МПа (Foustoukos et al., 2015); 3 – 623 K, 50 МПа (Klein, Bach, 2009); 4 – 623 K, 500 МПа (Evans et al., 2023); буферы: ССО (графит-CO₂), NNS – никель-хизлевудит; РРМ – пирит-пентландит-магнетит, РМН – пирит-магнетит-гематит; области: 1 - Mag+Ml, 2 - Hm+Hz; Bz-NiO (бунзенит), Hm-Fe₂O₃ (гематит), Hz-Ni₃S₂ (хизлевудит), Mag-(Fe₃O₄) магнетит, Ml-NiS (миллерит), Pn-(FeNi)₉S₈ (пентландит), Pyr-FeS₂ (пирит).

X _{Fe}	А	В	\mathbb{R}^2	Т
0.1	10.05 ± 1.759	-27666.44 ± 826.081	0.9991	<1100
0.1	8.02 ± 0.709	-25377.70 ± 959.978	0.9964	>1100
0.25	9.19 ± 0.278	-28302.84 ± 140.157	0.9949	<990
0.25	7.52 ± 1.173	-26509.64 ± 1417.438	0.9957	>990
0.5	9.28 ± 0.253	-29273.53 ± 139.235	0.9958	620 < T < 855
0.5	7.11 ± 0.565	-27071.13 ± 682.547	0.9984	>855
0.75	8.82 ± 0.403	-29095.19 ± 203.244	0.9959	830 < T < 850
0.75	6.76 ± 0.654	-27128.63 ± 843.616	0.9975	>850
0.9	6.91 ± 0.323	-27543.34 ± 390.422	0.9993	>980

Таблица 4. Коэффициенты уравнения $\lg fO_2 = A + B/T$ для аппроксимации фугитивности кислорода $Ni_{1-x}Fe_x$ -оксиды железа

Примечания. R² – коэффициент детерминации, *T* – температура, К.

ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанная в работе фугитивность кислорода и рост величины парциального давления кислорода с увеличением содержания никеля в сплаве согласуется с экспериментальными данными для T > 1000 K и 1 атм (Rhamdhani et al., 2008; Dalvi, Sridhar, 1976; Roeder, Smelzer, 1964). Предлагаемые нами аппроксимации (табл. 3) удовлетворительно описывают экспериментальные точки (рис. 3, 7). Приближение фугитивности кислорода к параметрам буфера IW при мольной доле железа $x \ge 0.5$ также согласуется с литературными



Рис. 7. Фугитивность кислорода буфера Ni_xFe_{1-x}-FeO. m.f. — мольная доля. *1* — расчетные изотермы, с использованием аппроксимации табл. 2; цифры — температура *T*, K; *2* — экспериментальные данные (*3*–*5*): *3* — Rhamdhani et al., 2008, *4* — Dalvi, Sridhar, 1976, *5* — Roeder, Smelzer, 1964.

ГЕОХИМИЯ том 70 № 3 2025

данными (Rhamdhani et al., 2008; Dalvi, Sridhar, 1976; Roeder, Smelzer, 1964; Shao et al., 2020).

Рассчитанные в работе параметры тройной точки аваруит-магнетит-хизлевудит близки к параметрам аваруит-магнетит-пентландитовой точке, известной по литературным данным (Frost, 1985; Eckstrand, 1975; Klein, Bach, 2009), но значительно отличаются от экспериментальных данных Фоустоукоса с соавторами (Foustoukos et al., 2015). Отсутствие изменения состава аваруита (Foustoukos, 2015) возможно связано с образованием пассивирующего слоя из магнетита на поверхности сплава.

Представленные в работах Фроста (Frost, 1985), Клейна и Баха (Klein, Bach, 2009) и Фоустоукоса с соавторами (Foustoukos et al., 2015) область существования аваруита при T = 573 - 623 К в координатах $fS_2 - fO_2$ по нашим расчетам нуждается в некотором уточнении. По данным Фоустоукоса с соавторами (2015) окисление аваруита (Awr) протекает при параметрах фугитивности кислорода fO_2 не выше уровня буфера NNO, а по данным Клейна и Баха (Klein, Bach, 2009) равновесие аваруит-магнетит может быть стабильно вплоть до НМ – буфера. По расчетам, представленным в настоящей работе, окисление аваруита происходит при менее окисленных условиях на уровне $\Delta \text{OFM} = -5.6 \div -5.2$. Область окисления сплава отмечена на рис. 6 заштрихованной областью. Смещение линии окисления сплава в нашей работе в более восстановленную область связано с расчетом по модели избирательного окисления одного из металлов и изменением состава сплава. Отсутствие равновесий с участием никеля (аваруит-бунзенит, никель-содержащая шпинель-бунзенит) в расчетах Клейна и Баха (Klein,

Васh, 2009) привело к стабильности аваруита до $fO_2 \approx HM$. По расчетам Эванс с соавторами (Evans et al., 2023) при сульфидизации предполагается появление сульфида железа — пирротина. В настоящей работе расчет велся для сульфида никеля, так как по экспериментальным данным для 673 К (Кitakaze et al., 2011) при повышении парциального давления серы равновесной с аваруитом фазой является хизлевудит.

Процесс сульфидизации или окисления возможно отражается в вариациях содержания никеля и железа в природном аваруите. Так, по данным Кутырева и соавторов (Kutvrev et al., 2023) количество никеля в аваруите серпентинизированных перидотитов комплекса Куюл (Маметчинский полуостров, Камчатка) в парагенезисе с пентландитом (Awr + Pn) составляет от 70.5 до 82.4 мас. %. В аваруите из офиолитов Камчатского Мыса, находящегося в ассоциации с пентландитом и магнетитом (Awr + Pn + Mag), содержание никеля меняется от 33.8 до 79.3 мас. %. Следует добавить, что причиной вариации состава сплава помимо процесса сульфидизации или окисления может быть подъем температуры сплава выше 500 °С и последующее его охлаждение.

Близость рассчитанной в работе фугитивности кислорода с литературными данными по параметрам тройной точки аваруит-магнетит-пентландит (рис. 6) и фугитивностью кислорода при 1063—1473 К (рис. 3, 7) показывает допустимость применения предлагаемой аппроксимаций на интервале 0.001—200 МПа.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Интерес к восстановленному флюиду связан с региональным характером появления такого флюида в различных геодинамических обстановках. Образование восстановленного флюида возможно как в ходе регрессивного метаморфизма ультраосновных пород СОХ (Дмитриев идр., 1999; Charlou et al., 2002; Proskurowski et al., 2008; Konn et al., 2015; Lazar 2020) или коллизии океанической коры в процессе отката океанической плиты (roll back) (Evans et al., 2017), так и на этапе прогрессивного метаморфизма при субдукции океанической коры (Evans, Frost, 2020; Lazar, 2020; Peretti et al., 1992; Piccoli et al., 2019). Помимо реакции железосодержащего оливина, пироксена с водой H₂O по реакциям 1-2 появление восстановленного флюида возможно в результате взаимодействия тех же минералов с углекислотным флюидом СО2 при субсолидусных условиях (Симакин и др., 2021). При субсолидусной температуре фугитивность кислорода fO_2 может уменьшаться до QFM-1 ÷ QFM-2 (Симакин и др., 2021), при серпентинизации до QFM-3 ÷ QFM-4 (Evans, Frost, 2020; Peretti et al., 1992).

В восстановленном углеродсодержашем флюиде при высокой температуре (800-950 °C) и давлении (200-300 МПа) хорошо растворяется платина. В зависимости от содержания СО растворимость составляет 15–150 ррт (Simakin et al., 2021, 2024). Для парагенезисов с аваруитом, а также в виде включений в нем, описаны различные самородные металлы платиновой группы и их сплавы (Evans et al., 2023; Kutyrev et al., 2023). При этом по данным (Kutyrev et al., 2023) в виде примеси аваруиты содержат Pd (до 3–20 ppm) и Au (до 1 ppm), а содержания платины ниже предела обнаружения (5-15 ppb). Это свидетельствует о том, что при низкой температуре и летучести кислорода высокая устойчивость главной фазы Pt₃Fe обуславливает малую активность платины во флюиде, исключающий ее перенос и переотложение в этих условиях в отличие от палладия и золота.

Возможным проявлением восстановленного флюида являются находки в офиолитах Полярного Урала и Тибета самородных металлов (Cr, Al, W и др.), неметаллов (С (алмаза и аморфного углерода), Si), карбидов (SiC (муассанита), WC, CrC и др.), нитридов (Ti₂N) и разнообразных сплавов (Robinson et al., 2004; Yang et al., 2007, 2015; Zhu et al., 1981). Рассчитанная фугитивность кислорода для находки муассанита SiC и кремния свидетельствуют о $fO_2 \le IW - 4 \div -7$ (Shiryaev et al., 2011; Griffin et al., 2016). Эти значения ниже, чем фугитивность кислорода fO2 для серпентинитов ~ IM+3 (QFM-4, T = 300 °C) (Evans, Frost, 2020; Peretti et al., 1992). Возможно, что их образование связано с удалением воды и CO₂ из смеси с H₂ или образованием Н₂ при термическом разложении углеводородов. По расчетам Лазар для условий, характеризующихся низкой активностью воды и кремнезема в области низких температур для реакции $3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 +$ + 3SiO₂^{aq}, возможна реализация фугитивности кислорода на уровне $fO_2 < IM (QFM-10 \div -6)$ (Lazar, 2020). Вопрос формирования найденных минералов остается открытым.

выводы

1. Проведен расчет для реакции окисления Ni_xFe_{1-x} в широком интервале составов и температур. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

2. Уточнена диаграмма lgfO₂−lgfS₂ при 300 °C/100 МПа для аваруита. Выделена область изменения состава сплава.

3. Полученные аппроксимации температурной зависимости фугитивности кислорода могут быть использованы для оценки редоксусловий для парагенезисов с участием Ni_xFe_{1-x} малосульфидных систем условиях земной коры (T = 400-1873 К $P \le 2$ Кб).

4. Полученные расчеты показывают, что для сохранения аваруита в процессе ретроградного метаморфизма фугитивность кислорода не превышает буфер ΔQFM -2.

Авторы признательны рецензентам д.г.м.н. С.А. Силантьеву и второму неизвестному рецензенту, научным редакторам д.г.м.н. О.А. Луканину и к.г.м.н. А.В. Плясунову за полезные советы и конструктивные замечания, способствовавшие улучшению рукописи.

Работа выполнена за счет средств, выделяемых из бюджета на исследования, ведущиеся в рамках темы Государственного задания ИЭМ РАН в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Базылев Б.А. (2000). Развитие аваруитсодержащей минеральной ассоциации в перидотитах из зоны разлома 15° 20' (Атлантический океан) как одно из проявлений океанического метаморфизма. *Российский журнал наук о Земле*. 2(3/4), 279–293.

Базылев Б.А. (1997). Аллохимический метаморфизм мантийных перидотитов из зоны разлома Хэйс, Северная Атлантика. *Петрология*. **5**(4), 362–379.

Бенар Ж. (1969). Окисление металлов. Т. 2. М.: Металлургия. 448 с.

Вестбрук Д.К. (1970). Интерметаллические соединения. М.: Металлургия. 438 с.

Дмитриев Л.В., Базылев Б.А., Силантьев С.А., Борисов М.В., Соколов С.Ю., Буго А. (1999) Образование водорода и метана при серпентинизации мантийных гипербазитов океана и происхождение нефти. *Российский журнал наук о Земле.* **1**(6), 511–519.

Костов И. (1971). Минералогия. М.: Мир. 584 с.

Кауфман Л. Бернстейн Х. (1972) Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир. 326 с.

Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. (1999). Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука, 252 с.

Новаков Р.М., Москалева С.В., Иванов В.В., Паламар С.В. (2014). Пентландиты и аваруиты гипербазитового массива г. Солдатской (п-ов Камчатский мыс, Вост. Камчатка). Вестник Камчатской региональной организации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. (2), 137–146.

Пучков В.Н., Штейнберг Д.С. (1990). Строение, эволюция и минерагения гипербазитового массива Рай-Из. Свердловск: УрО АН СССР. 226 с.

Рамдор П. (1967). О широко распространенном парагенезисе рудных минералов, возникающих при серпентинизации. *Геология рудных месторождений*. (2), 32–43.

Симакин А.Г., Салова Т.П., Шапошникова О.Ю., Исаенко С.И., Некрасов А.Н. (2021). Экспериментальное исследование взаимодействия углекислого флюида с минералами кумулуса ультраосновных интрузий при 950 °С и 200 МПа. *Петрология*. **29**(4), 411–428. Тюрин А.Г. (2011) Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля. Челябинск: Изд-во ЧелГУ. 241 с.

Abrajano T.A., Pasteris J.D. (1984). The stabilization of native iron and iron-alloys (NIIA) during hydratation of ultramafic rocks. *EOS Trans.* **65**, 1123.

Alt J.C., Shanks III, W.C. (1998). Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* **103**(B5), 9917–9929.

Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (2003). Handbook of mineralogy, mineralogical society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. *dirección: http://www. handbookofmineralogy. Org*

Barin I. (1995). Thermochemical data of pure substances. VCH, Weinheim.

Bird J.M., Weathers M.S. (1979). Origin of josephinite. *Geochem. J.* **13**(2), 41–55.

Bonnand P., Halliday A.N. (2018). Oxidized conditions in iron meteorite parent bodies. *Nat. Geosci.* **11**(6), 401–404.

Cameron S., Staudigel H. (2004). Ultra-high pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. *Geological Society*, London, Special Publications. **226**(1), 247–271.

Chamberlain J.A., McLeod C.R., Traill R.J., Lachance G.R. (1965). Native metals in the Muskox intrusion. *Can. J. Earth Sci.* **2**(3), 188–215.

Cacciamani G., Dinsdale A., Palumbo M., Pasturel A. (2010). The Fe–Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations. *Intermetallics*. **18**(6), 1148–1162.

Cacciamani G., De Keyzer J., Ferro R., Klotz U.E., Lacaze J., Wollants P. (2006). Critical evaluation of the fe-ni, fe-ti and fe-ni-ti alloy systems. *Intermetallics*. **14**(10–11), 1312–1325.

Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P., Holm, N. (2002). Geochemistry of high H_2 and CH_4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36 14' N, MAR). *Chem. Geol.* **191**(4), 345–359.

Chamberlain J.A., McLeod C.R., Traill R.J., Lachance G.R. (1965). Native metals in the Muskox intrusion. *Can. J. Earth Sci.* **2**(3), 188–215.

Chuang Y.Y., Chang Y.A., Schmid R., Lin J.C. (1986). Magnetic contributions to the thermodynamic functions of alloys and the phase equilibria of Fe-Ni system below 1200 K. *Metall. Trans.* A, **17**, 1361–1372.

Conard B.R., McAneney T.B., Sridhar R. (1978). Thermodynamics of iron-nickel alloys by mass spectrometry. *Metall. Trans. B*, **9**, 463–468.

Dalvi A.D., Sridhar R. (1976). Thermodynamics of the Fe-Ni-O and Fe-Ni systems at 1065 K to 1380 K. *Can. Metall. Q.* **15**(4), 349–357.

Eckstrand O.R. (1975). The Dumont serpentinite: A model for control of nickeliferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks. *Econ. Geol.* **70**(1), 183–201.

Evans K.A., Reddy S.M., Tomkins A.G., Crossley R.J., Frost B.R. (2017). Effects of geodynamic setting on the redox state of fluids released by subducted mantle lithosphere. *Lithos.* **278**, 26–42.

Evans, K.A., Frost, B.R. (2020). Deserpentinization in subduction zones as a source of oxidation in arcs: A reality check. *J. Petrol.* **62**(1), 1–32. Evans K.A., Frost B.R., Reddy S.M., Brown, T.C. (2023). Causes, effects, and implications of the relationships amongst fluids, serpentinisation, and alloys. *Lithos.* **446**, 107132.

Filippidis A. (1982). Experimental study of the serpentinization of Mg-Fe-Ni olivine in the presence of sulfur. *Can. Mineral.* **20**, 567–514.

Filippidis A. (1985). Formation of awaruite in the system Ni-Fe-Mg-Si-OHS and olivine hydration with NaOH solution, an experimental study. *Econ. Geol.* **80**(7), 1974–1980.

Foustoukos D.I., Bizimis M., Frisby C., Shirey S.B. (2015). Redox controls on Ni–Fe–PGE mineralization and Re/Os fractionation during serpentinization of abyssal peridotite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **150**, 11–25.

Frost B.R. (1985). On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite. J. Petrol. 26(1), 31-63.

Frost B.R. (1991). An introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: Lindsley D.H. (ed.) Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy. Oxide minerals: petrologic and magnetic significance.* **25**, 1–10.

Griffin W.L., Afonso J.C., Belousova E.A., Gain S.E., Gong X.H., Gonzalez-Jimenez J.M., Howell D, Huang J-X., McGowan NM., Pearson N.J., Satsukawa T., Shi R., Williams P., Xiong Q., Yang J-S., Zhang M., O'Reilly S.Y. (2016). Mantle recycling: transition zone metamorphism of Tibetan ophiolitic peridotites and its tectonic implications. *J. Petrol.* **57**(4), 655–684

Göpel C., Manhès G., Allègre C.J. (1990). U-Pb isotope systematics in josephinites and associated rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **97**(1–2), 18–28.

Hillert M., Jarl M. (1978). A model for alloying in ferromagnetic metals. *Calphad*. **2**(3), 227–238.

Howald R. A. (1999). Thermodynamics of the second order transitions in alpha and epsilon iron. *Plasmas Ions.* 2(2), 69–78.

Howald R.A. (2003). The thermodynamics of tetrataenite and awaruite: A review of the Fe-Ni phase diagram. *Metall. Mater. Trans. A.* **34**, 1759–1769.

Jamieson G.S. (1905). ART. XLIII.-On the Natural Iron-Nickel Alloy, Awaruite. *Am. J. Sci. (1880–1910)*. **19**(114), 413.

Kanehira K., Banno S., Yui S. (1975). Awaruite, /heazlewoodite, and native copper in serpenized peridorite from the Mineoka district, Southen Boso peninsula. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists.* **70**(11), 388–394.

Kitakaze A., Sugaki A., Itoh H., Komatsu R. (2011). A revision of phase relations in the system Fe–Ni–S from 650 to 450 °C. *Can. Mineral.* 49(6), 1687–1710.

Klein F., Bach W. (2009). Fe–Ni–Co–O–S phase relations in peridotite–seawater interactions. *J. Petrol.* **50**(1), 37–59.

Klein F., Bach W., Jöns N., McCollom T., Moskowitz B., Berquó T. (2009). Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15 N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**(22), 6868–6893.

Konn C., Charlou J.L., Holm N.G., Mousis O. (2015). The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology*. **15**(5), 381–399.

Krishna Rao J.S.R. (1964). Chromite from Kondapalle, Kristna District, Andhra Pradesh, India. *Econ. Geol.* **59**(4), 678–683. Kutyrev A., Kamenetsky V.S., Kontonikas-Charos A., Savelyev D.P., Yakich T.Y., Belousov I.A., Sandimirova E.I., Moskaleva S.V. (2023). Behavior of Platinum-Group Elements during Hydrous Metamorphism: Constraints from Awaruite (Ni₃Fe) Mineralization. *Lithosphere*. **2023**(1), lithosphere 2023 126.

Lazar C. (2020). Using silica activity to model redoxdependent fluid compositions in serpentinites from 100 to 700 °C and from 1 to 20 kbar. J. Petrol. 61(11-12), egaa101.

Luoma R. (1995). A thermodynamic analysis of the system Fe-Ni-O. *Calphad*. **19**(3), 279–295.

Nayak B., Meyer F.M. (2015). Tetrataenite in terrestrial rock. *Am. Mineral.* **100**(1), 209–214.

Ohnuma I., Shimenouchi S., Omori T., Ishida K., Kainuma R. (2019). Experimental determination and thermodynamic evaluation of low-temperature phase equilibria in the Fe–Ni binary system. *Calphad.* **67**, 101677.

Olsen E. (1963) Equilibrium calculation in the system Mg, Fe, Si, O, H and Ni. *Am. J. Sci.* **261**, 943–956.

Ono Y. (1977). Diffusion in liquid iron and its alloys. *Tetsu-to-Hagane*. **63**(8), 1350–1361.

Osadchii V.O., Fedkin M.V., Osadchii E.G. (2017). Determination of the equilibrium fO_2 in bulk samples of H, L, and LL ordinary chondrites by solid-state electrochemistry. *Meteorit. Planet. Sci.* **52**(10), 2275–2283.

Peretti A., Dubessy J., Mullis J., Frost B.R., Trommsdorff V. (1992). Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H_2 in fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 329–340.

Piccoli F., Hermann J., Pettke T., Connolly J.A.D., Kempf E.D., Vieira Duarte J.F. (2019). Subducting serpentinites release reduced, not oxidized, aqueous fluids. *Sci. Rep.* **9**(1), 19573.

Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S., Früh-Green G.L., Olson E.J., Lupton J.E., Sylva S.P. and Kelley D.S. (2008). Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*. **319**(5863), 604–607.

Rajabzadeh M.A., Moosavinasab Z. (2013). Mineralogy and distribution of Platinum-Group Minerals (PGM) and other solid inclusions in the Faryab ophiolitic chromitites, Southern Iran. *Mineral. Petrol.* **107**. 943–962.

Ramdohr P. (1950). Über Josephinit, Awaruit, Souesit, ihre Eigenschaften, Entstehung und Paragenesis. *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* **29**(211), 374–394.

Rhamdhani M.A., Hayes P.C., Jak E. (2008). Subsolidus phase equilibria of the Fe-Ni-O system. *Metall. Trans. B.* **39**, 690–701.

Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin, **2131**, 461 p.

Robinson P.T., Bai W.J., Malpas J., Yang J.S., Zhou M.F., Fang Q.S., Hu, X.F., Cameron S., Staudigel H. (2004). Ultrahigh pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. *Geological Society, London, Special Publications*. **226**(1), 247–271.

Roeder, G.A., Smeltzer, W.W. (1964). The Dissociation Pressures of Iron-Nickel Oxides. J. Electrochem. Soc. 111(9), 1074.

Shao H., Isobe H., Miao B. (2020). Reproduction of I-type cosmic spherules and characterization in an Fe-Ni-O system. *Meteorit. Planet. Sci.* **55**(9), 2066–2079.

Shiryaev A.A., Griffin W.L., Stoyanov E. (2011). Moissanite (SiC) from kimberlites: Polytypes, trace elements, inclusions and speculations on origin. *Lithos.* **122**(3–4), 152–164.

Simakin A., Salova T., Borisova A.Y., Pokrovski G.S., Shaposhnikova O., Tyutyunnik O., Bondarenko G., Nekrasov A., Isaenko S.I. (2021). Experimental Study of Pt Solubility in the CO-CO₂ Fluid at Low fO_2 and Subsolidus Conditions of the Ultramafic-Mafic Intrusions. *Minerals.* **11**(2), 225.

Simakin A.G., Shaposhnikova O.Y., Devyatova V.N., Isaenko S.I., Eremin D.D. (2024, February). Estimation of Chlorine Fugacity in Low-H₂O Fluid of the C-O-(H)-NaCl System in the Cumulus of Ultramafic–Mafic Intrusions. In: *Dokl. Earth Sci.* (pp. 1–7). Moscow: Pleiades Publishing.

Swartzendruber L.J., Itkin V.P., Alcock C.B. (1991). The Fe-Ni (iron-nickel) system. J. Phase Equilib. 12, 288–312.

Warr L.N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.* **85**(3), 291–320.

Williams R.J. (1971). Equilibrium temperatures, pressures, and oxygen fugacities of the equilibrated chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **35**(4), 407–411.

Wood B.J., Wade J., Kilburn M.R. (2008). Core formation and the oxidation state of the Earth: Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**(5), 1415–1426.

Yang C.W., Williams D.B., Goldstein J.I. (1996). A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (< 400 °C). *J. Phase Equilib.* **17**, 522–531.

Yang J.S., Dobrzhinetskaya L., Bai W.J., Fang Q.S., Robinson P.T., Zhang J., Green, H.W. (2007). Diamond-and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. *Geology*. **35**(10), 875–878.

Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T., Dilek Y., Makeyev A.B., Wirth R., Wiedenbeck M., Cliff J. (2015). Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals. *Gondwana Res.* **27**(2), 459–485.

Zhu M., Liu Y. (1981) Discovery of native chromium in xizang (Tibet). *Chin. Sci. Bull.* **26**(11), 1014–1017.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF Ni_xFe_{1-x} ALLOY OXIDATION

© 2025 V. N. Devyatova*, A. G. Simakin, A. N. Nekrasov

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy the Russian Academy of Sciences (IEM RAS), Academica Osypyana str., 4, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia *e-mail: dev@iem.ac.ru

Received September 20, 2024; revised October 25, 2024; accepted November 11, 2024

Thermodynamic analysis of Ni_xFe_{1-x} oxidation in a wide range of temperatures and earth's crust pressures was performed for awaruite Ni₃Fe and other (Ni–Fe)-phases, which are widespread in serpentinized ultrabasites. It was found that oxygen fugacity fO_2 of the γ (Ni_xFe_{1-x})-iron oxide equilibrium is in the range NNO–IW. For γ (Ni_xFe_{1-x}) with iron mole fraction $x \ge 0.5$, oxygen fugacity approaches the IW buffer. The reaction of kamacite α (Ni_{0.05}Fe_{0.95}) with oxygen is close to the IW–IM buffer reactions. The oxygen fugacity at which awaruite is preserved at T = 400-600 K does not exceed Δ QFM = $-7.8 \div -5.2$, for T > 1000-1200 K $- \Delta$ QFM = $-2.7 \div -2.0$. The obtained approximations can be used to estimate the oxygen fugacity for low-sulfide systems involving Ni_xFe_{1-x} under the conditions of the earth's crust.

Keywords: Corrosion, Geochemistry, Iron, Metal Oxides, Metals and Alloys, Petrology