

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Fe, Ni, Co) В ЗЕМНОЙ КОРЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА С БАЗАЛЬТОВЫМИ РАСПЛАВАМИ

© 2019 г. Э. С. Персиков^{a,*}, П. Г. Бухтияров^{a,**}, Л. Я. Аранович^{a,b,***},
А. Н. Некрасов^{a,****}, О. Ю. Шапошникова^{a,*****}

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

^b Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
Россия, 119017 Москва, Старомонетный пер., 35
e-mail: *persikov@iem.ac.ru, **pavel@iem.ac.ru, ***lyaranov@igem.ru,
****alex@iem.ac.ru, *****zakrev@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 25.03.2019 г.

Принята к публикации 29.03.2019 г.

В продолжение наших ранних работ проведено экспериментальное исследование кинетики и механизмов взаимодействия в системе водород–базальтовый расплав при давлении водорода 100 МПа и температуре 1250°C. В кинетических экспериментах установлено, что, несмотря на высокий восстановительный потенциал системы H₂–расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов Fe в расплаве не идут до конца. В результате первоначально однородный базальтовый расплав становится гетерогенным: во флюидной фазе образуется H₂O, а в базальтовом расплаве растворяется H₂O и образуются мелкие металлические обособления ликвационной структуры, сформировавшиеся при температуре, существенно меньшей температур плавления металлических фаз (Fe, сплав FeNiCo). Структура и размеры экспериментально установленных металлических обособлений хорошо согласуются с природными данными о находках небольших количеств металлической фазы, прежде всего железа и его сплавов с никелем и кобальтом, в магматических породах различного состава и генезиса.

Ключевые слова: базальт, водород, плавление, расплав, кинетика, высокие температуры и давления, кора, металлы

DOI: 10.31857/S0016-752564101015-1025

ВВЕДЕНИЕ

Роль водорода — самого распространенного элемента нашей Галактики — в природных процессах чрезвычайно многообразна, и в последние годы привлекает все большее внимание петрологов и геохимиков. Проблемы происхождения Земли и ее строения (Wetherill, 1990; Маракушев, Маракушев, 2010; Wood, 1987; Wood et al., 2006; Вернадский, 1960; и ссылки в них), формирования ядра (Galimov, 2005; Jana, Walker, 1999; Stevenson, 1977, 1981; Ringwood, 1977; Narygina et al., 2011; Richter, 2015; и ссылки в них), зарождения магм на различных уровнях глубинности в разные геологические эпохи и их эволюции в литосфере (Kadik, 2008; Sweeney R., 1997; и др.), механизмов землетрясений (Gilat, Vol, 2005; и др.), происхождения океа-

нов и атмосферы Земли (Javoy, 1998; Williams, Hemley, 2001; и ссылки в них), дегазации недр Земли (Jambon A., 1994; Кадик, 2008; Gilat, Vol, 2005; Кузнецов, Изох, 1969; Коржинский, 1972; и ссылки в них), а также самородного металлообразования и рудообразования в земной коре (Рябов и др., 1985; Олейников и др., 1985; Маракушев, 1995; Ryabov, Lapkovsky, 2010; и др.) все чаще связываются с активным участием в них водорода. Однако ввиду отсутствия до недавнего времени достоверных экспериментальных данных, все эти проблемы обсуждались в основном на качественном уровне и на уровне теоретических прогнозов.

Более двух десятилетий назад нами в ИЭМ РАН были начаты пионерские экспериментальные исследования по растворимости и диффузии

водорода в расплавах альбита и получены первые полуколичественные данные по дифференциации расплавов базальта при взаимодействии с водородом (Персиков и др., 1986; Persikov et al., 1990). В последние годы применительно к проблеме образования и эволюции ранней мантии Земли в ГЕОХИ РАН впервые выполнены комплексные экспериментальные исследования, в том числе по растворимости компонентов флюида системы C–H–N–O в силикатных расплавах при высоких давлениях в присутствии металлической фазы (Fe) в сильно восстановительных условиях (Кадик, 2008; Kadik et al., 2014, 2015; Куровская и др., 2018).

В настоящей работе представлены первые результаты экспериментального моделирования процесса самородного металлообразования (Fe, Ni, Co) в системе водород–базальтовый расплав и сравнение полученных результатов с природными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эксперименты проведены с использованием оригинальной установки высокого газового давления. Установка включает систему сжатия газа (Ar), создающего давление в сосуде высокого газового давления с внутренним нагревом. Внутри этого сосуда установлено уникальное устройство, которое обеспечивает проведение экспериментов при высоких температурах и давлениях водорода (Persikov, Bukhtiyarov, 2002). Схема этого устройства со схемой внутреннего нагревателя сосуда высокого газового давления представлены на рис. 1.

Внутренние объемы реактора (5) с молибденовой ампулой со стартовым образцом базальта (6) и уравнителем-разделителем (9) под поршнем (10) заполняли водородом при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранный таким образом прибор вместе с внутренним нагревателем (2) размещали внутри сосуда высокого газового давления таким образом, чтобы ампула с образцом (6) находилась в безградиентной температурной зоне нагревателя. За счет перемещения поршня (10) давление газа (Ar) в сосуде в процессе опыта всегда сохранялось равным давлению водорода во внутреннем объеме реактора (5). В начале эксперимента давление аргона в сосуде и, соответственно, водорода в реакторе (5) поднимали в течение одного часа до необходимого значения — 100 МПа. Далее поднимали температуру

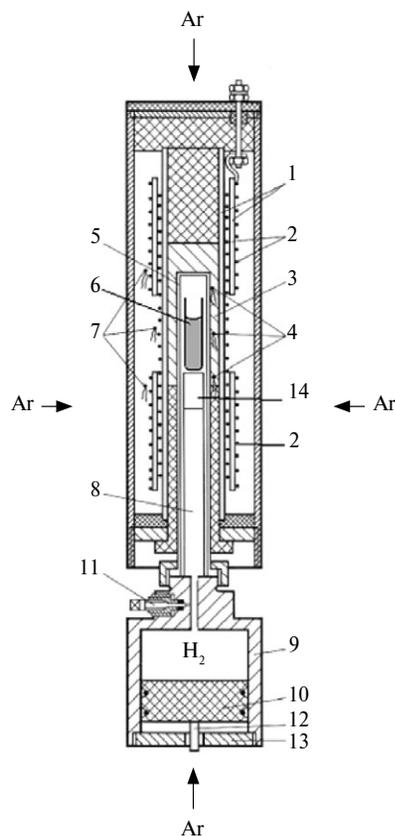


Рис. 1. Схема оригинального внутреннего устройства (уравнитель-разделитель) установки высокого газового давления с нагревателем: 1, 3 — изоляторы; 2 — двухсекционный нагреватель; 4 — измерительные термопары; 5 — молибденовый реактор; 6 — Mo-ампула с образцом; 7 — регулирующие термопары; 8 — заглушка; 9 — корпус уравнителя-разделителя; 10 — поршень; 11 — вентиль; 12 — датчик положения поршня; 13 — крышка; 14 — Pt-капсула с кислородным буфером (Ta–Ta₂O₅).

опыта до необходимой величины — 1250°C. При указанных параметрах образцы выдерживались в автоматическом режиме в течение необходимого времени кинетических опытов (1 ч в первой серии опытов и 5 ч во второй), после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. При этом достигалась достаточно высокая скорость закалки расплава (~300°C/мин), которая обеспечивала получение стекол. Погрешность измерения температуры опыта составляла ±5°C, а давления водорода ±0.1% отн. После изобарической закалки устройство извлекалось из сосуда, Mo-ампула с образцом извлекалась из молибденового реактора для последующего анализа фаз, образовавшихся в расплаве во время опыта. В качестве исходных образцов использовали растертые в агатовой ступке порошки магнезиального базальта Большого трещинного изверже-

Таблица 1. Химический состав (мас.%) и структурно-химический параметр (100NBO/T) исходного базальта и базальтовых стекол после экспериментов под давлением водорода

Компоненты	№ 2099*	№ 2100*	№ 2097**	№ 2098**	Состав исходного базальта***
	1 ч	5 ч	1 ч	5 ч	
SiO ₂	53.13	53.32	53.55	53.49	49.5
Al ₂ O ₃	14.22	14.32	14.28	14.21	13.18
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	3.18
FeO	5.70	5.66	4.57	5.74	6.85
MnO	0.23	0.1	0.18	0.24	0.15
MgO	9.95	9.49	10,60	9.62	9.98
CaO	12.29	12.20	11.55	12.12	12.34
Na ₂ O	2.55	2.57	2.80	2.56	2.18
K ₂ O	0.91	0.91	0.83	0.92	0.93
TiO ₂	1.08	1.48	0.90	1.11	1.01
P ₂ O ₅	0.20	0,21	н. о.	н. о.	0.25
H ₂ O+	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
H ₂ O-	0.72	0.9	0.75	0.95	0.29
NiO	н. о.	н. о.	0.07	0.09	н. о.
Co ₃ O ₄	н. о.	н. о.	0.1	0.11	н. о.
Сумма	99.97	101.16	100.18	101.16	99.84
100NBO/T	85	83.6	83	84	83

* – Опыты с расплавами исходного магнезиального базальта ($P(H_2) = 100$ МПа, $T = 1250^\circ\text{C}$). ** Опыты с расплавами исходного магнезиального базальта с добавками NiO и Co₃O₄ по 5 мас.%, $P(H_2) = 100$ МПа, $T = 1250^\circ\text{C}$. *** Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1976 г., Камчатка, 1984.

ния 1975–1976 г. вулкана Толбачик на Камчатке (Большое..., 1984), а также порошки магнезиального базальта, обогащенного оксидами никеля и кобальта (по 5 мас.%). Химические составы исходных образцов и полученных в опытах стекол и металлических фаз определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130 MM)

Таблица 2. Химические составы (мас.%) металлических фаз в расплавах базальта (закаленные образцы) после опытов под давлением водорода

Компоненты	№ 2097	№ 2098	№ 2099	№ 2100
Fe	24.52	26.2	98.54	98.58
Co	36.32	35.08	н. о.	н. о.
Ni	35.13	37.92	н. о.	н. о.
O	2.03	0.79	1.01	0.86
Si	0.15	0.12	0.17	0.08
Mg	0.08	н. о.	0.02	0.03
Ca	0.16	0.07	0.16	0.12.
Al	0.17	0.14	н. о.	н. о.
P	0.23	0.15	0.43	0.54
Сумма	98.79	100.47	100.33	100.21

Примечания. Результаты, представленные в таблице, — это средние значения по 7 измерениям. Концентрации примесных элементов (Si, Mg, Ca, Al) в металлических фазах определены приблизительно, т.к. эти значения находятся в пределах погрешностей анализа.

с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 kV с током пучка до 400 нА и времени набора спектров 50–100 с. Были использованы следующие стандарты: кварц — для Si и O, альбит — для Na, микролин — для K, волластонит — для Ca, чистый титан — для Ti, корунд — для Al, чистый марганец — для Mn, чистое железо — для Fe, периклаз — для Mg, чистые никель и кобальт — для Ni и Co. Для стандартизации данных микронзондового анализа использовали программу INCA Energy 200 (табл. 1) и программу А.Н. Некрасова INCA (табл. 2). Содержание воды, образовавшейся в закаленных образцах в ходе опытов (табл. 1), определяли методом титрования по Фишеру с использованием прибора KFT AQUA 40.00.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Составы исходного базальта и стекол, полученных в опытах различной продолжительности, приведены в табл. 1. Для сравнения исходного состава со стеклами — продуктами опытов, использовалась не разница в концентрациях главных породообразующих компонентов, а валовая основность расплавов, которая численно определяется с помощью структурно-химиче-

ского параметра 100NBO/T , — степень деполимеризации или коэффициент основности. Этот структурно-химический параметр расплавов достаточно корректно отражает основность магматических расплавов и, соответственно, особенности валового химического состава и структуры силикатных магматических расплавов, что детально обосновано ранее (Persikov et al., 1990; Persikov, 1998; Mysen, 1991).

Основные экспериментально обнаруженные особенности процесса взаимодействия водорода с базальтовым расплавом сводятся к следующему. Установлено в кинетических опытах, что, несмотря на высокий восстановительный потенциал системы базальтовый расплав– H_2 , реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов Fe в расплаве не идут до конца. В то же время оксиды никеля и кобальта,

добавленные к порошку базальта, восстанавливаются практически полностью уже за один час (табл. 1). В результате за счет окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся растворением водорода, исходно гомогенный базальтовый расплав гетерогенизируется, в нем образуются металлические сегрегации Fe и его сплавов с никелем и кобальтом разной структуры. При этом в самом базальтовом расплаве, с одной стороны, повышается концентрация полимеризующих анионов (Si, Al), а с другой — деполимеризующего катиона (Na) (табл. 1), а также заметно возрастает содержание H_2O . На рис. 2 представлены микрофотографии аншлифов всех экспериментальных образцов. Отметим характерные особенности: 1 — в опыте длительно-стью 1 ч с базальтовым расплавом, обогащенным оксидами никеля и кобальта (рис. 2а), формируется сидеронитовая структура с вкраплениями

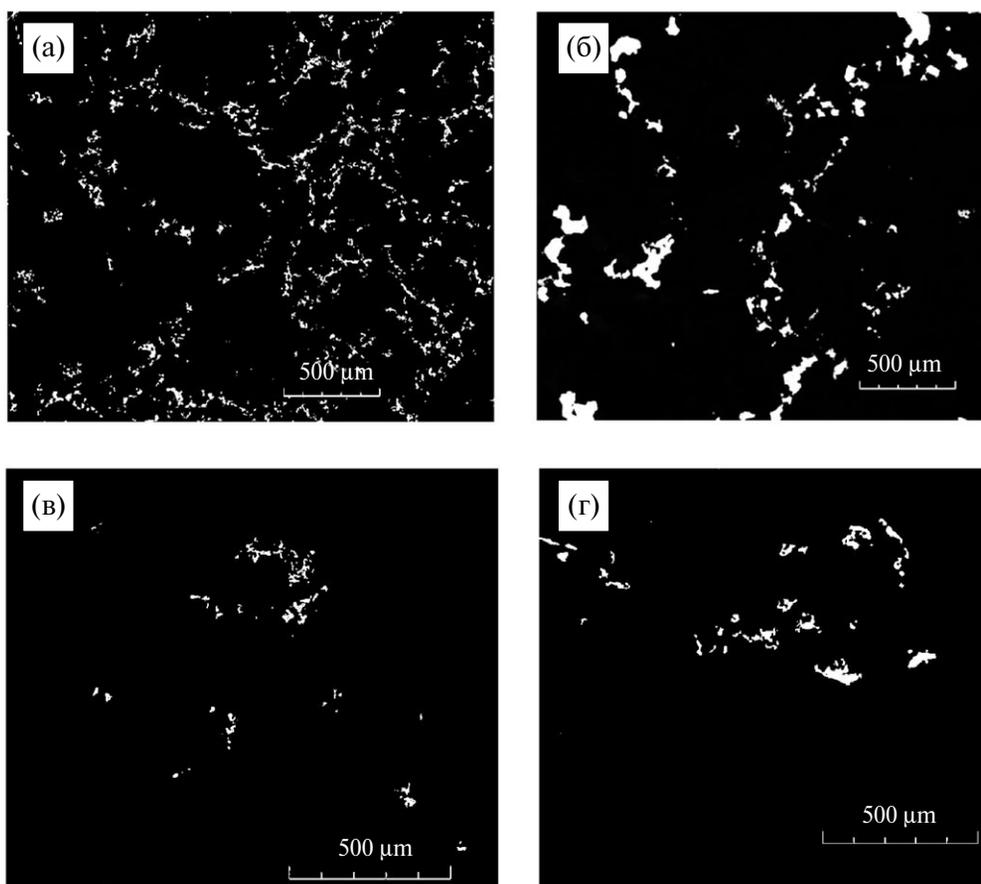


Рис. 2. Растровые микрофотографии в отраженных электронах продуктов закалки образцов после опытов по взаимодействию базальтового расплава с водородом: (а) — опыт № 2097, длительность опыта 1 ч (белый цвет — металлическая фаза, интерметаллический сплав FeNiCo, состав — табл. 2, черный цвет — стекло базальта, состав — табл. 1); (б) — опыт № 2098, длительность опыта 5 ч (белый цвет — металлическая фаза, интерметаллический сплав FeNiCo, состав — табл. 2, черный цвет — стекло базальта, состав — табл. 1); (в) — опыт № 2099, длительность опыта 1 ч (белый цвет — металлическая фаза — сплав Fe, состав — табл. 2, черный цвет — стекло базальта, состав — табл. 1); (г) — опыт № 2100, длительность опыта 5 ч (белый цвет — металлическая фаза, сплав Fe, состав — табл. 2, черный цвет — стекло базальта, состав — табл. 1).

интерметаллидов (FeNiCo), тогда как в опыте длительностью 5 ч (рис. 2б) четко проявляется ликвационная структура с обособлением капель интерметаллического расплава с максимальным размером капель порядка 200 мкм (состав этого расплава приведен в табл. 2); 2 — в опыте длительностью 1 ч с исходным (без добавления оксидов никеля и кобальта) базальтовым расплавом (рис. 2в) формируется структура с существенно меньшим количеством отдельных вкрапленников железной фазы, похожая по морфологии на бедно вкрапленную руду (см. ниже), тогда как в опыте длительностью 5 ч (рис. 2г) четко проявляется ликвационная структура с обособлением капель расплава железа с максимальным размером капель порядка 100 мкм (соответствующий состав в табл. 2).

Об остановке окислительно-восстановительных реакций в расплаве базальта свидетельствуют и данные, приведенные в табл. 1, при сравнении составов расплавов, образовавшихся в кинетических опытах разной длительности. Как отмечалось, эти реакции почти завершаются уже в часовом опыте, т.к. составы образовавшихся расплавов и их основность (100NBO/T) практически не изменяются в опытах длительностью 5 ч по сравнению с опытами длительностью 1 ч (табл. 1). Для оценки значения летучести кислорода, при которой должна была происходить остановка окислительно-восстановительных реакций в расплавах, использовали измеренное в стеклах содержание H_2O . В соответствии с данными по растворимости H_2O в базальтовых расплавах (Parral et al., 2006), при температуре 1250°C и общем давлении 100 МПа мольная доля воды во флюиде (X_{H_2O}), при которой концентрация H_2O в расплаве составляет 0.9 мас.%, равна $X_{H_2O} = 0.13$. Подставляя это значение в уравнение константы реакции диссоциации воды $H_2 + 0.5O_2 = H_2O$:

$$K_w = f(H_2O)/(f(H_2) \cdot f(O_2)^{0.5}) = \exp(-\Delta G_w^0/RT), \quad (1)$$

и решая уравнение (1) относительно $f(O_2)$ с учетом значений $f(H_2O)$ и $f(H_2)$, рассчитанных при параметрах опытов по работе (Аранович, 2013) $X_{H_2O} + X_{H_2} = 1$ и хорошо известной величины ${}^2\Delta G_w^0 = {}^2-163$ кДж/моль при 1250°C (Barin, 1995), для летучести кислорода получим $f(O_2) \sim 10^{-10}$ МПа. Исходные соотношения парциальных давлений H_2 , O_2 и H_2O в газовой фазе были совершенно иными: их можно оценить исходя из известного для начала опытов значения $f(O_2)$, определяемого реакцией окисления тантала $2Ta + 5/2O_2 = Ta_2O_5$. Величина свободной энер-

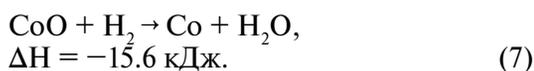
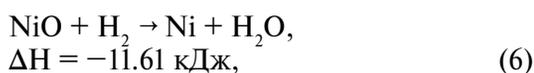
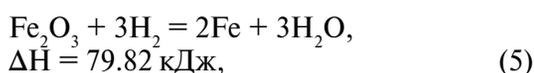
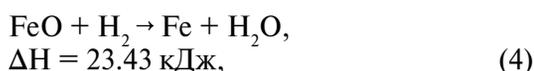
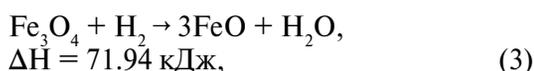
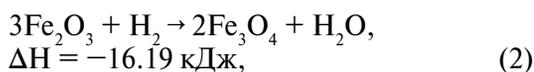
гии Гиббса этой реакции при P - T -параметрах опытов ПО составляет -1400 кДж (Barin, 1995). Тогда $f(O_2) = 10^{-19}$ МПа, $X_{H_2} = 1$, $f(H_2O) = 10^{-12}$. Из расчетов очевидно, что часть воды, образующейся в расплаве за счет окислительно-восстановительных реакций, диффундировала в газовую фазу вплоть до состояния, близкого к насыщению. Судя по систематическому различию содержаний H_2O в опытах разной продолжительности, можно предположить, что диффузия воды и состояние насыщения по $H_2O \sim 0.9$ мас.% (табл. 1) осуществлялась с существенно меньшей скоростью по сравнению со встречной диффузией водорода. Заметим, что концентрации водорода, растворенного в силикатной и металлических фазах в опытах, определить в настоящей работе не удалось, работа продолжается. Согласно ранее полученным данным по растворимости водорода в силикатных расплавах, предельная растворимость водорода в них при параметрах опытов составляет около $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ мас.% (Персиков и др., 1986), т.е. примерно на два порядка меньше предельной растворимости воды при тех же значениях температуры и давления (Luth et al., 1987; Persikov et al., 1990; Kadik et al., 2015, 2017; Куровская и др., 2018). Растворимость водорода в расплаве железа при атмосферном давлении и температуре 1600°C равна примерно $2.5 \cdot 10^{-3}$ мас.% (Галактионова, 1967), а в металлическом γ -Fe при 1250°C и 100 МПа — около $4 \cdot 10^{-2}$ мас.%, т.е. на порядок больше (Sugimoto, Fukai, 1992). А количество водорода, извлеченного из включений самородного железа в габбро-долеритах горы Озерной Джалтульского траппового интрузива Сибирской платформы составило 1.1 см³/г, или 75% общего состава извлеченных газов (см. табл. 4.3 в (Олейников и др., 1985)).

Процесс формирования металл-силикатной структуры Fe и его сплавов с никелем и кобальтом (шарики разного размера, петли, губчатое железо) за счет окислительно-восстановительных реакций, несомненно, носит сложный характер. Этот процесс близок к металлургическим процессам восстановления в доменных печах и печах металлизации, где протекание реакций восстановления определяется не только термодинамическими закономерностями, но и закономерностями кинетики в процессе продувки руды высокотемпературными восстановительными газами ($H_2 + CO$), которые достаточно хорошо изучены. Если температура восстановления близка к температуре плавления, металлы получают в виде плотной губки. В сплавленном состоянии металлы получают только при более высоких температурах, чем их температу-

Таблица 3. Зависимости ΔG^0 и $\log K_p$ от температуры для реакций восстановления оксидов железа водородом (Попель и др., 1989; Шаповалов, 2015)

Реакция	ΔG^0 , Дж	$\log K_p$
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$-16\,193 - 17.67 T$	$845/T + 0.923$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	$71\,940 - 73.62 T$	$-3757/T + 3.85$
$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	$23\,430 - 16.16 T$	$-1223/T + 0.845$

ры плавления (Попель и др., 1989; Шаповалов, 2015; и др.). Упомянутые окислительно-восстановительные реакции в опытах можно в первом приближении представить следующим образом:

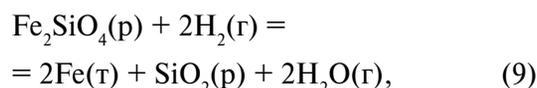


Знак энтальпийных эффектов указывает на то, что восстановление оксидов железа водородом по реакциям (3), (4) и (5) является эндотермическим процессом, а по реакции (2) — экзотермическим. Реакции (6) и (7) восстановления оксидов кобальта и никеля также экзотермические. Заметим, что не только восстановление оксидов никеля и кобальта, добавленных к исходному базальту, но также восстановление оксидов железа из расплава базальта в опытах, видимо, осуществляется в основном из окисных фаз, т.к. концентрация двухвалентного железа в силикатном расплаве лишь ненамного ниже исходной за счет восстановления и некоторого количества металла из железосодержащих силикатных фаз (табл. 1). Стандартное химическое сродство H_2 к кислороду, т.е. способность водорода вступать во взаимодействие с кислородом, обычно оценивается по изменению энергии Гиббса в стандартных условиях (ΔG^0). Протекание реакции восстановления металла водородом из его оксида возможно в том случае, если изменение свободной энергии этой реакции меньше нуля, т.е. $\Delta G^0 < 0$. Из уравнения изотермы Вант-Гоффа для стандартных условий при величине константы равновесия реакции $K_p > 1$ следует (Шаповалов, 2015; и др.):

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \ln K_p = -2.3 R \cdot T \log K_p < 0, \quad (8)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Следовательно, при высоких температурах металлургических процессов (до 2500 К, в наших опытах — 1523 К) рассматриваемые реакции протекают слева направо. Температурные зависимости констант равновесия реакций восстановления железа из окислов $K_p = f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2}$ и ΔG^0 этих реакций приведены в табл. 3, а кривые, соответствующие равновесиям реакций (2)–(5), представлены на графике (рис. 3). На рис. 3 видно, что реакция (2) при атмосферном давлении осуществляется уже при очень низкой летучести (парциальном давлении) H_2 , тогда как восстановление железа из FeO требует соотношения $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2}$ примерно 1:2.

Выше отмечено, что железо может восстанавливаться и из силикатной части базальтовых расплавов, например по схеме:



где p , r и t обозначают соответственно расплав, газ и твердую фазы.

В соответствии с данными (Holland, Powell, 2011), температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции (9) выражается:

$$\Delta G_T^0 = -22664 + 30.557 T \text{ (Дж)}, \quad (10)$$

т.е. она является экзотермической. В выражение для константы этой реакции, помимо летучестей

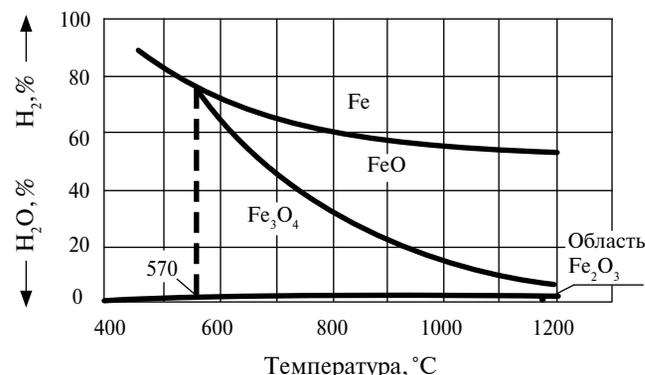


Рис. 3. Зависимость состава равновесной газовой фазы от температуры для реакций восстановления оксидов железа водородом при атмосферном давлении (Шаповалов, 2015).

H_2 и H_2O , входят активности минералов фаялита (a_{fa}) и кремнезема (a_{SiO_2}) в расплаве:

$$K_p(9) = (f_{H_2O}/f_{H_2})^2 a_{SiO_2}/a_{fa}, \quad (11)$$

$$\log(f_{H_2O}/f_{H_2}) = 592.02/T - 0.798 + \\ + \log(a_{fa})/2 - \log(a_{SiO_2})/2. \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что чем выше температура, ниже железистость и выше кремнекислотность расплава, тем меньшее давление водорода требуется для восстановления из него силикатного железа.

Так как реакции (3)–(5) — эндотермические, то их константы равновесия возрастают с температурой, а соответствующие равновесные кривые являются нисходящими (рис. 3), т.е. для восстановления требуется все меньшая концентрация восстановителя (в наших опытах газовая фаза — это практически чистый водород).

Отметим, что в настоящее время общепринятой теорией процесса восстановления металлов из их оксидов является адсорбционно-автокаталитическая теория (Попель и др., 1989; Шаповалов, 2015; и др.). По этой теории соединение восстановителя (водород в наших опытах) с кислородом происходит не в газовой фазе, а на поверхности или внутри, в порах куска твердого вещества или в расплаве, т.е. на границе фаз оксид–газ. Собственно химический акт реакции восстановления металлов водородом состоит из трех последовательных стадий: 1 — адсорбция водорода на поверхности восстанавливаемого оксида (реакционной поверхности); 2 — отрыв кислорода от решетки оксида и соединение его с адсорбированными молекулами водорода, в результате чего происходит образование окси-

да водорода (H_2O) и перестройка кристаллической решетки оксида металла в кристаллическую решетку металла, в результате чего образуется новая твердая фаза; 3 — десорбция газообразных продуктов восстановления (H_2O) в газовую фазу (водород в наших опытах). Длительность восстановительного процесса определяется протеканием самого медленного звена, которым обычно является вторая стадия, связанная с перестройкой кристаллической решетки. Автокаталитический характер процесса восстановления проявляется в том, что скорость реакции в кинетической области изменяется во времени и увеличивается с ростом давления. С ростом числа зародышей новой фазы и увеличением реакционной поверхности скорость реакции резко возрастает. При этом химическая реакция ускоряется под действием катализаторов — свежее восстановленного железа, никеля и кобальта, а иногда и их оксидов. При слиянии отдельных поверхностей раздела фаз в одну фазу, поверхности раздела фаз по ходу процесса уменьшаются в размерах, и, следовательно, происходит постепенное убывание скорости реакции (Шаповалов, 2015; и др.). В рассмотренных металлургических процессах появление металлического расплава происходит в той зоне доменной печи, в которой температура превышает температуру плавления металла (чугун или сталь). При этом в металле растворяется углерод, существенно снижающий температуру плавления металлов, т.к. в металлургических процессах восстановления участвует наряду с водородом и другой газообразный восстановитель (CO). Однако в наших опытах появление очевидных ликвационных структур силикат–металл (рис. 2, 4) происходит

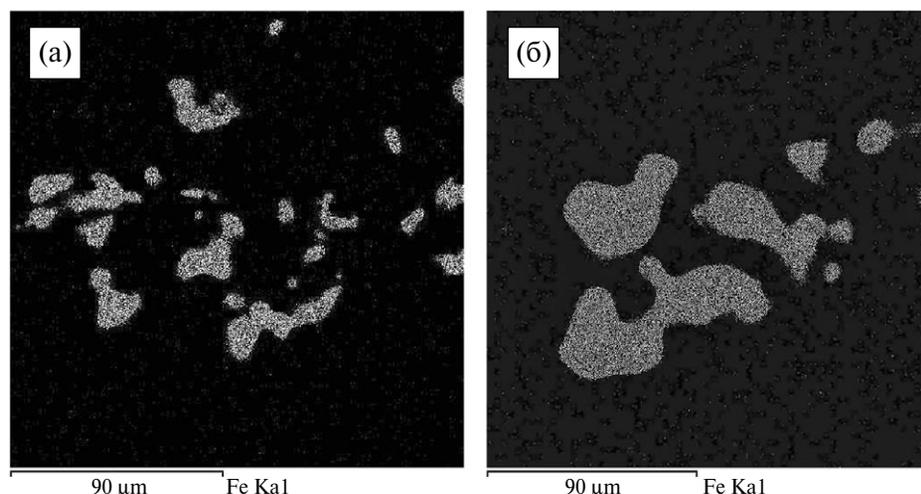


Рис. 4. Новообразованные металлические фазы железа, образовавшиеся в расплаве базальта как результат взаимодействия с водородом (снимки шлифов в рентгеновских лучах $FeK_{\alpha 1}$): (а) — опыт № 2099, состав — табл. 2; (б) — опыт № 2100, состав — табл. 2; (светло-серый цвет — металлические фазы железа, черный цвет — стекло базальта).

при температурах на $\sim 280^\circ\text{C}$ ниже температуры плавления железа и на $\sim 190^\circ\text{C}$ ниже температур плавления интерметаллов (FeNiCo) при атмосферном давлении.

Образование этих структур Fe и его сплавов с никелем и кобальтом не являются однозначным свидетельством плавления металлов под давлением водорода при температуре опытов 1250°C . Такое плавление представляется маловероятным, т.к. при относительно низком общем давлении влияние давления водорода на температуру плавления железа незначительно (Габидулин, Колачев, 1977; Zinkevich et al., 2002). А немногие данные при более высоком давлении водорода (≥ 2000 МПа) свидетельствуют о возможном образовании гидроксида железа и, соответственно, о существенном снижении температуры плавления железа (Sakamaki et al., 2009). Однако попытка расплавить пластинку чистого железа под давлением водорода при параметрах образования металлической жидкости в рассматриваемых опытах ($P(\text{H}_2) = 100$ МПа, $T = 1250^\circ\text{C}$, длительность опыта 1 ч) окончилась неудачей — металл не плавился. Не исключено, что влияние на процесс сегрегации металлического расплава в наших опытах оказывают и отмеченные выше катализаторы процесса восстановления (свежевосстановленные атомы металлов, а иногда и их оксиды), а также примеси кислорода в форме оксида железа и примесь фосфора (табл. 2), снижающие, как известно, температуры плавления железа и его сплавов с никелем и кобальтом. Определенное значение могут иметь также сила поверхностного натяжения в расплаве базальта и смачиваемость на границе расплав-металл. Установленный экспериментально процесс формирования металлических обособлений в базальтовом расплаве при его взаимодействии

с водородом вполне согласуется с природными данными о находках небольших количеств металлической фазы, и прежде всего железа, в магматических породах разного состава и генезиса (Рябов и др., 1985; Олейников и др., 1985). Характерно, что многие особенности включений металлической фазы (рис. 5) в магматических породах (размеры, морфология, состав) хорошо соотносятся с наблюдаемыми в проведенных экспериментах (рис. 2, 4).

Отметим также, что наблюдаемая в опытах коалесценция (слияние) изначально мелких (микрометры) сфер металла (рис. 4, 6) в полной мере соответствует результатам изучения текстурно-структурных особенностей сегрегаций самородного железа в базитах Североамериканской и Сибирской платформ (Bird et al., 1981; Олейников и др., 1985; Левашов, Округин, 1984). В экспериментах установлено практически полное отсутствие осаждения металлических сфер в опытах, длительностью даже 5 ч (рис. 6).

Для примерной оценки скорости осаждения таких сфер металла в расплаве магнезиального базальта при указанных параметрах опытов используется известное уравнение Стокса (например, Persikov, 1998):

$$V = 2r^2(p_1 - p_2)g / 9\eta, \quad (13)$$

где r — радиус частицы ($5 \cdot 10^{-4}$ см), p_1 — плотность расплавленной металлической (Fe) сферы (7.0 г/см³), p_2 — плотность базальтового расплава (2.6 г/см³), g — гравитационная постоянная (981 см/с²), η — вязкость базальтового расплава (200 пуаз, или 20 Па с) — рассчитана по модели (Persikov, 1998; Persikov, Bukhtiyarov, 2009).

Полученное значение скорости осаждения такой металлической сферы в расплаве магне-

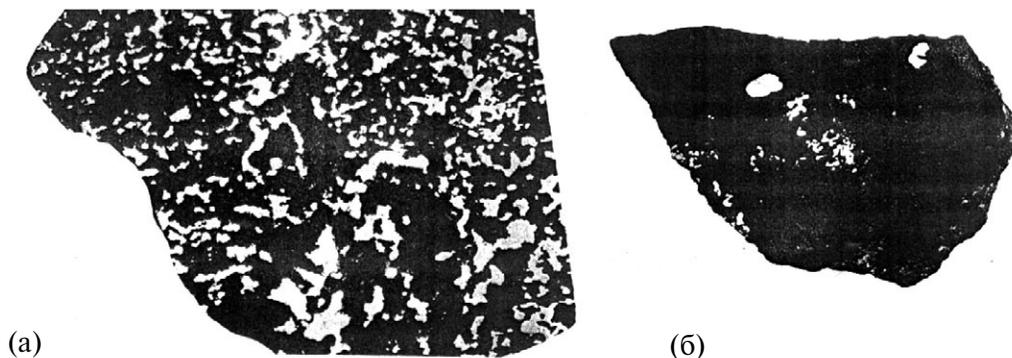


Рис. 5. (а) — Вкрапленная руда самородного железа в габбро-долерите, интрузия горы Озерной, натуральная величина (белый цвет — самородное железо, черный цвет — порода); (б) — бедновкрапленная руда самородного железа в оливинсодержащем габбро-долерите. Хунгтукунская трапповая интрузия, север Сибирской платформы. Образец — Хунг-62, натур. вел. (белый цвет — самородное железо, черный цвет — порода) (Рябов и др., 1985).

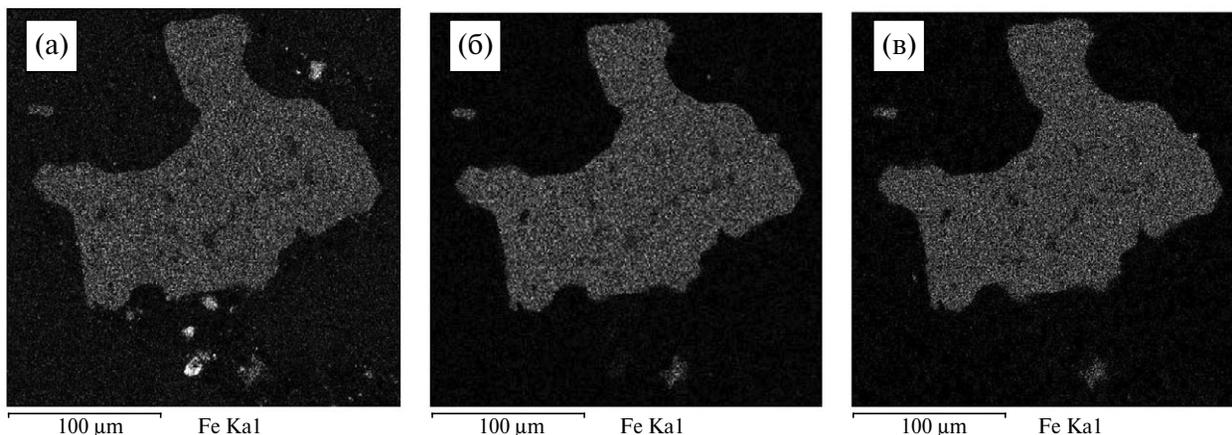


Рис. 6. Новообразованная интерметаллическая фаза сплава (FeNiCo), образовавшегося в расплаве базальта как результат взаимодействия с водородом (снимки аншлифов в рентгеновских лучах: (а) — FeK $_{\alpha}$, (б) — CoK $_{\alpha}$, (в) — NiK $_{\alpha}$ (светло-серый цвет — интерметаллическая фаза, состав — табл. 2; черный цвет — стекло базальта, опыт № 2098, состав — табл. 1).

зиального базальта ($V = 1.1 \cdot 10^{-6}$ см/с) свидетельствует, что в опыте длительностью 5 ч такая сфера может опуститься в базальтовом расплаве не более чем на 200 мк. Тем самым экспериментально подтверждается предположение геологов о способности базальтовой магмы выносить металлические ликваты по магматическим каналам на гипабиссальные уровни глубин земной коры (Олейников и др., 1985).

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Полученные результаты являются экспериментальным подтверждением реальности процесса образования самородных металлов (Fe, Ni, Co) в земной коре при взаимодействии базальтового расплава с водородом при параметрах гипабиссальной фации.
2. Показано впервые, что процесс металл-силикатной ликвации в базальтовых расплавах при их взаимодействии с водородом может осуществляться при реальных температурах магм в природе ($\leq 1250^{\circ}\text{C}$), значительно меньших соответствующих температур плавления железа и его сплавов с никелем и кобальтом.

Благодарности

Авторы благодарны рецензентам О.А. Луканину и Е.Б. Лебедеву за их ценные замечания по работе, несомненно способствовавшие улучшению качества первоначальной версии статьи.

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке программы № 19 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аранович Л.Я. (2013) Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смешения флюидных систем. *Петрология* **21**, 588–599.
- Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1976 гг., Камчатка. (1984) М.: Наука, 637 с.
- Вернадский В.И. (1960) Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, IV, кн. 2, 651 с.
- Галактионова Н.В. (1967) Водород в металлах. М.: Металлургия, 303 с.
- Габидуллин Р.М., Колачев Б.А. (1977) О диаграммах состояния систем металл–водород. *Металловедение и литье легких сплавов*. М.: Металлургия, 32–42.
- Кадик А.А. (2008) Дегазация восстановленной мантии при ее плавлении на различных этапах эволюции Земли: экспериментальные исследования. Экспериментальные исследования эндогенных процессов. Памяти академика В.А. Жарикова. (Отв. ред.: И.Д. Рябчиков, Ю.Б. Шаповалов, Е.Г. Осадчий). Черноголовка. Ред.-изд. отдел ИПХФ РАН, 15–29.
- Коржинский Д.С. (1972) Потоки трансмагматических растворов и процессы гранитизации. М.: Наука, 144–152.
- Кузнецов Ю.А., Изох Э.П. (1969) Геологические свидетельства интрателлурических потоков тепла и вещества как агентов метаморфизма и магма образования. *Проблемы петрологии и генетической минералогии*. М.: Наука, 7–20.
- Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатъев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б. (2018) Влияние летучести водорода на растворимость и формы нахождения N–С–Н–О летучих в базальтовых расплавах при 1.5 ГПа и 1400°C. Труды ВЕСЭМППГ-2018 (Под ред. Луканина О.А.). М.: ГЕОХИ, 121–124.
- Левашов В.К., Округин Б.В. (1984) Оценка физических условий формирования сегрегаций самородного железа в базальтовом расплаве. *Геохимия и минералогия*

- гия базитов и ультрабазитов Сибирской платформы. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 54–62.
- Маракушев А.А., Маракушев С.А. (2010) Происхождение и флюидная эволюция Земли. *Пространство и Время* (1), 98–118.
- Маракушев А.А. (1995) Природа самородного минералообразования. *ДАН* **341** (6), 807–812.
- Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д. и др. (1985) Самородное металлообразование в платформенных базитах. (Под ред. В.В. Ковальского). Якутск: ЯФ СО АН СССР, 124 с.
- Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Польской С.Ф., Чехмиров А.С. (1986) Взаимодействие водорода с магматическими расплавами. Эксперимент в решении актуальных задач геологии. (Под ред. В.А. Жарикова и В.В. Федькина). М.: Наука, 48–70.
- Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989, 287 с.
- Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. (1985) Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск: Наука СО РАН, 167 с.
- Самородные металлы в изверженных породах. (1985) Всесоюзная конференция. Тезисы докладов, часть 1. (Под ред. Б.В. Олейникова). Якутск: ЯФ СО АН СССР, 188 с.
- Шаповалов А.Н. (2015) Теория металлургических процессов. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 91 с.
- Barin I. (1995) Thermochemical data of pure substances. Third Edition. VCH Publishers, Inc., New York, USA, 1885 p.
- Bird J.M., Goodrick C.A., Weathers M.S. (1981) Petrogenesis of Uivíaq iron, Disko Island, Greenland. *J. Geophys. Res.* **86** (12), 11787–11806.
- Galimov E.M. (2005) Redox evolution of the earth caused by a multistage formation of its core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **233**, 263–276.
- Gilat A., Vol A. (2005) Primordial hydrogen-helium degassing, an overlooked major energy source for internal terrestrial processes. *HAIT Journal of Science and Engineering* **B 2** (1–2), 125–167.
- Holland T.J.B., Powell R. (2011) An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *J. Meta. Geol.* **29**, 333–383.
- Jambon A. (1994) Earth degassing and large scale geochemical cycling of volatile elements. *Rev. Miner.* **30**, 479–517.
- Jana D., Walker D. (1999) Core formation in the presence of various C–H–O volatile species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2299–2310.
- Javoy M. (1998) The Birth of the Earth's atmosphere: the behavior and fate of the major elements. *Chem. Geol.* **147**, 11–25.
- Kadik A.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N. (2014) Solution behavior of C–O–H volatiles in FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ melts in equilibrium with liquid iron alloy and graphite at 4 GPa and 1550°C. *Geochem. Int.* **52** (9), 707–725.
- Kadik A.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N. (2015) Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ melt and liquid iron alloy: influence of oxygen fugacity. *Geochem. Int.* **53** (10), 849–868.
- Kadik A.A., Kurovskaya N.A., Lukanin O.A., Ignat'ev Yu.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Kononkova N.N. (2017) Formation of N–C–O–H molecules and complexes in the basalt–basaltic andesite melts at 1.5 GPa and 1400°C in the presence of liquid iron alloys. *Geochem. Int.* **55** (2), 151–162.
- Mysen B.O. (1991) Relation between structure, redox equilibria of iron, and properties of magmatic liquids. Physical chemistry of magmas. Adv. Phys. Geochem. Eds., Perchuk L.L. & Kushiro I. Springer-Verlag, New York, **9**, 41–98.
- Luth R.W., Mysen B.O., Virgo D. (1987) Raman spectroscopic study of the solubility behavior of H₂ in the system Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂. *Amer. Miner.* **72**, 481–486.
- Narygina O., Dubrovinsky L.S., McCammon C.A., et al. (2011) X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of fcc iron hydride FeH at high pressures and implications for the composition of the Earth's core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **307**, 409–414.
- Papale P., Moretti R., Barbato D. (2006) The compositional dependence of the saturation surface of H₂O + CO₂ fluids in silicate melts. *Chem. Geol.* **229**, 78–95.
- Persikov E.S., Zharikov V.A., Bukhtiyarov P.G., Pol'skoy S.F. (1990) The effect of volatiles on the properties of magmatic melts. *Eur. J. Mineral* **2**, 621–642.
- Persikov E.S. (1998) Viscosity of model and magmatic melts at the pressures and temperatures of the Earth's crust and upper mantle. *Russian Geology and Geophysics* **39** (11), 1780–1792.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G. (2002) Unique high gas pressure apparatus to study fluid–melts and fluid–solid–melts interaction with any fluid composition at the temperature up to 1400°C and at the pressures up to 5 Kbars. *J. Conf. Abs.* **7** (1), 85.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G. (2009) Interrelated structural chemical model to predict and calculate viscosity of magmatic melts and water diffusion in a wide range of compositions and T–P parameters of the Earth's crust and upper mantle. *Russian Geology and Geophysics* **50**, 1079–1090.
- Righter K. (2015) Modeling siderophile elements during core formation and accretion, and the role of the deep mantle and volatiles. *Amer. Miner.* **100**, 1098–1109.
- Ringwood A.E. (1977) Composition of the core and implications for origin of the Earth. *Geochem. J.* **11**, 111–35.

- Ryabov V.V., Lapkovsky A.A. (2010) Native iron (platinum) ores from the Siberian Platform trap intrusions. *Aust. J. Earth Sci.* **57**, 707–730.
- Sakamaki K., Takahashi E., Nakajima Y., Nishihara Y., Funakoshi K., Suzuki T., Fukai Y. (2009) Melting phase relation of FeHx up to 20 GPa: Implication for the temperature of the Earth's core. *Phys. Earth Planet. Inter.* **174**, 192–201.
- Stevenson D. J. (1977) Hydrogen in the Earth's core. *Nature* **268**, 130–131.
- Stevenson D.J. (1981) Models of the Earth' core. *Science* **214**, 611–619.
- Sugimoto H, Fukai Y. (1992) Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: thermodynamical calculations. *Acta Metal. Mater.* **40** (9), 2327–2336.
- Sweeney R. (1997) The role of hydrogen in geological processes in the Earth's interior. *Solid State Ionics* **97**, 393–97.
- Wetherill G.W. (1990) Formation of the Earth. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **18**, 205–256.
- Williams Q., Hemley R.J. (2001) Hydrogen in the deep earth. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **29**, 365–418.
- Wood B.J. (1997) Hydrogen: an important constituent of the core? *Science* **278**, 1727.
- Wood B.J., Walter M.J., Wade J. (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* **441**, 825–833.
- Zinkevich M., Mattern N., Handstein A., Gutfleisch O. (2002) Thermodynamics of Fe–Sm, Fe–H, and H–Sm systems and its application to the hydrogen–disproportionation–desorption–recombination (HDDR) process for the system Fe₁₇Sm₂–H₂. *J. Alloys Compd.* **339**, 118–139.

EXPERIMENTAL MODELING OF FORMATION OF NATIVE METALS (Fe, Ni, Co) IN THE EARTH'S CRUST BY THE INTERACTION OF HYDROGEN WITH BASALTIC MELTS

© 2019 E. S. Persikov^{a,*}, P. G. Bukhtiyarov^{a,**}, L. Ya. Aranovich^{a,b,***},
A. N. Nekrasov^{a,****}, O. Yu. Shaposhnikova^{a,*****}

^a D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences
Russia, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Acad. Osip'yan str., 4

^b Institute of ore Deposit Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS
Russia, 119017 Moscow, Staromonetny per., 35
e-mail: *persikov@iem.ac.ru, **pavel@iem.ac.ru, ***lyaranov@ige.ru,
****alex@iem.ac.ru, *****zakrev@iem.ac.ru

Received: 19.02.2019

Received version received: 25.03.2019

Accepted: 29.03.2019

In continuation of our early works, an experimental study of the kinetics and interaction mechanisms in the hydrogen-basalt melt system at a hydrogen pressure of 100 MPa and temperature of 1250°C carried out. It was found in kinetic experiments that, despite the high reduction potential of the H₂-melt system, the hydrogen oxidation reactions and the complete reduction of Fe oxides in the melt do not go to the end. As a result, initially homogeneous basalt melt becomes heterogeneous: H₂O is formed in the fluid phase; H₂O is dissolved in the basalt melts, and a small metal separation of the liquation structure formed at a temperature significantly lower than the melting temperature of the metal phases (Fe, FeNiCo alloy). The structure and dimensions of the experimentally established metal separations agree well with the natural data on the findings of small amounts of the metal phase, primarily iron and its alloys with nickel and cobalt, reported from magmatic rocks of various compositions and origins.

Keywords: basalt, hydrogen, melting relations, kinetics, high temperature and pressure, crust, metal
(**For citation:** Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L.Ya., Nekrasov A.N., Shaposhnikova O.Yu. Experimental Modeling of Formation of Native Metals (Fe, Ni, Co) in the Earth's Crust by the Interaction of Hydrogen with Basaltic Melts. *Geokhimiya*. 2019;64(10):1015–1025. DOI: 10.31857/S0016-752564101015-1025)