

УДК 552.2:53

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С МАГМАТИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ В УСЛОВИЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Э.С. Персиков¹, П.Г. Бухтияров¹, Л.Я. Аранович^{1,2}, О.Ю. Шапошникова¹, А.Н. Некрасов¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4, Россия

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35, Россия

Получены новые экспериментальные данные по взаимодействию магматических расплавов с водородом при температурах 1100–1250 °С, давлениях водорода 1–100 МПа в сильно восстановительных условиях $f(\text{O}_2) = 10^{-12}$ – 10^{-14} МПа. Эксперименты проведены с использованием оригинальной установки высокого газового давления, снабженной уникальным устройством, которое обеспечивает проведение длительных экспериментов при высоких температурах и давлениях водорода. В опытах использованы природные образцы магматических пород: магнезиальный базальт Северного прорыва влк. Толбачик (Камчатка) и андезит влк. Авача (Камчатка). На основе экспериментов установлены следующие особенности процесса взаимодействия водорода с магматическими расплавами: 1. Несмотря на высокий восстановительный потенциал системы H_2 –магматический расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов металлов переменной валентности в расплаве не идут до конца. Прекращение окислительно-восстановительных реакций в базальтовом и андезитовом расплавах происходит за счет образования в расплаве H_2O , буферизирующей восстановительный потенциал водорода. 2. Первоначально гомогенный магматический расплав становится гетерогенным: образовавшаяся H_2O растворяется в расплаве и во флюидной фазе (первоначально чистый водород) и образуются расплавы переменного, более кислого состава и мелкие металлические обособления ликвационной структуры. 3. Сложный процесс металл-силикатной ликвации в магматических расплавах при их взаимодействии с водородом может осуществляться при реальных температурах магм в природе (≤ 1200 °С), значительно меньших соответствующих температур плавления железа и его сплавов с никелем и кобальтом. 4. Структура и размеры экспериментально установленных металлических обособлений хорошо согласуются с природными данными о находках небольших количеств самородных металлов, прежде всего железа и его сплавов с никелем и кобальтом, в магматических породах различного состава и генезиса.

Водород, базальт, андезит, расплав, температура, давление, самородный металл, ликвация, земная кора

EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROCESS OF INTERACTION OF HYDROGEN WITH IGNEOUS MELTS IN THE CONDITIONS OF THE EARTH'S CRUST

E.S. Persikov, P.G. Bukhtiyarov, L.Ya. Aranovich, O.Yu. Shaposhnikova, A.N. Nekrasov

We report new experimental data on the interaction of igneous melts with hydrogen at temperatures of 1100–1250 °C and hydrogen pressures of 1–100 MPa in strongly reducing conditions: $f_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ – 10^{-14} . The experiments were conducted using an original high-gas-pressure unit equipped with a unique device that provides long-term experiments at high temperatures and pressures of hydrogen. The experiments used natural samples of igneous rocks: the magnesian basalt of the Northern Breakthrough of the Tolbachik Volcano (Kamchatka) and the andesite of the Avacha Volcano (Kamchatka). On the basis of the experiments, the following features of the process of interaction of hydrogen with igneous melts have been established: (1) Despite the high reduction potential of the H_2 –igneous melt system, the reactions of hydrogen oxidation and complete reduction of oxides of metals of variable valence in the melt do not go to the end. The cessation of redox reactions in basaltic and andesitic melts is due to the formation of H_2O in the melt, which buffers the reduction potential of hydrogen; (2) The initially homogeneous igneous melt becomes heterogeneous: The formed H_2O dissolves in the melt and in the fluid phase (at first pure hydrogen), and melts of variable, more acidic composition and small metallic isolations of the liquation structure are formed; (3) The complex process of metal–silicate liquation in magmatic melts when they interact with hydrogen can be carried out at real magma temperatures in nature (≤ 1200 °C), significantly lower than the corresponding melting points of iron and its alloys with nickel and cobalt; (4) The structure and dimensions of the experimentally established metal isolations are consistent with natural data on the finds of small quantities of native metals, primarily iron and its alloys with nickel and cobalt, in igneous rocks of different compositions and genesis.

Hydrogen, basalt, andesite, melt, temperature, pressure, native metal, liquation, Earth's crust

ВВЕДЕНИЕ

Роль восстановленного флюида в процессах образования магматических пород и расплавов, вулканизма, рудообразования и формирования ядра Земли является актуальной фундаментальной проблемой петрологии и геохимии. Вопросы происхождения Земли и ее строения [Вернадский, 1960; Wood, 1997; Wetherill, 1990; Wood et al., 2006; Маракушев, Маракушев, 2010], формирования ядра [Stevenson, 1977, 1981; Ringwood, 1977; Jana, Walker, 1999; Galimov, 2005; Narygina et al., 2011; Righter, 2015], зарождения магм на различных уровнях глубинности в разные геологические эпохи, их эволюция в литосфере [Sweeney, 1997; Кадик, 2008; и др.], изучение механизмов землетрясений [Gilat, Vol, 2005; и др.], происхождения океанов и атмосферы Земли [Javoy, 1998; Williams, Hemley, 2001], дегазации недр Земли [Кузнецов, Изох, 1969; Коржинский, 1972; Jambon A., 1994; Gilat, Vol, 2005; Кадик, 2008], а также самородного металл-образования и рудообразования в земной коре [Bird et al., 1981; Левашов, Округин, 1984; 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 обсуждаются в основном на качественном уровне и на уровне теоретических прогнозов. Около 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 сильновосстановительных условиях [Кадик, 2008; Kadik et al., 2014, 2015; Куровская и др., 2018].

Ввиду фундаментальной научной значимости и актуальности наши исследования продолжены в настоящее время. Полученные новые экспериментальные данные по взаимодействию базальтовых и андезитовых расплавов с водородом, по особенностям процесса кристаллизации и дифференциации базальтовых и андезитовых магм и по формированию металл-силикатной ликвиции в них при температурах (1100—1250 °С) и давлениях водорода 1—100 МПа, позволяют понять возможную роль водорода в процессах, протекающих в базальтовых и андезитовых магмах в земной коре и вулканическом процессе в восстановительных условиях — $f(\text{O}_2) = 10^{-12}—10^{-14}$.

Материалы статьи представлены на XVIII Российском совещании по экспериментальной минералогии, сентябрь 2022 г., Иркутск (пленарный доклад).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования водород-магматического взаимодействия являются сложной научно-методической проблемой, связанной прежде всего с уникальной проникающей способностью водорода через металлы при высоких температурах. В этой связи была разработана уникальная установка высокого газового давления, снабженная оригинальным внутренним устройством, которая позволила проводить опыты по взаимодействию магматических расплавов с водородом при высоких температурах (900—1300 °С), давлениях водорода (1—100 МПа) и длительностью опытов до 24 ч. Принципиальная схема этого устройства с внутренним нагревателем сосуда высокого газового давления приведена на рис 1.

Внутренние объемы реактора (5) с молибденовой ампулой со стартовым образцом (6) и уравнителем-разделителем (9) под поршнем (10) заполняли водородом при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранный 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 водорода во внутреннем объеме реактора (5) всегда сохранялось равным давлению газа (Ar) в сосуде в процессе опыта. Например, в начале одного из опытов давление аргона в сосуде и, соответственно, водорода в реакторе (5) поднимали в течение 1 ч до необходимого значения, например 100 МПа. Далее поднимали температуру опыта до необходимой величины, например 1250 °С. При указанных параметрах образцы выдерживали в автоматическом режиме в течение необходимого времени, после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. При этом достигалась достаточно высокая скорость закалки расплава (~ 300 °С/мин), которая обеспечивала получение стекол. Погрешность измерения температуры опыта составляла ± 5 °С, а давления водорода ± 0.1 отн. %. После полного охлаждения и сброса давления устройство извлекали из сосуда, 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 магнезиально-го базальта Большого трещинного извержения 1975—1976 г. влк. Толбачик на Камчатке [Большое...,

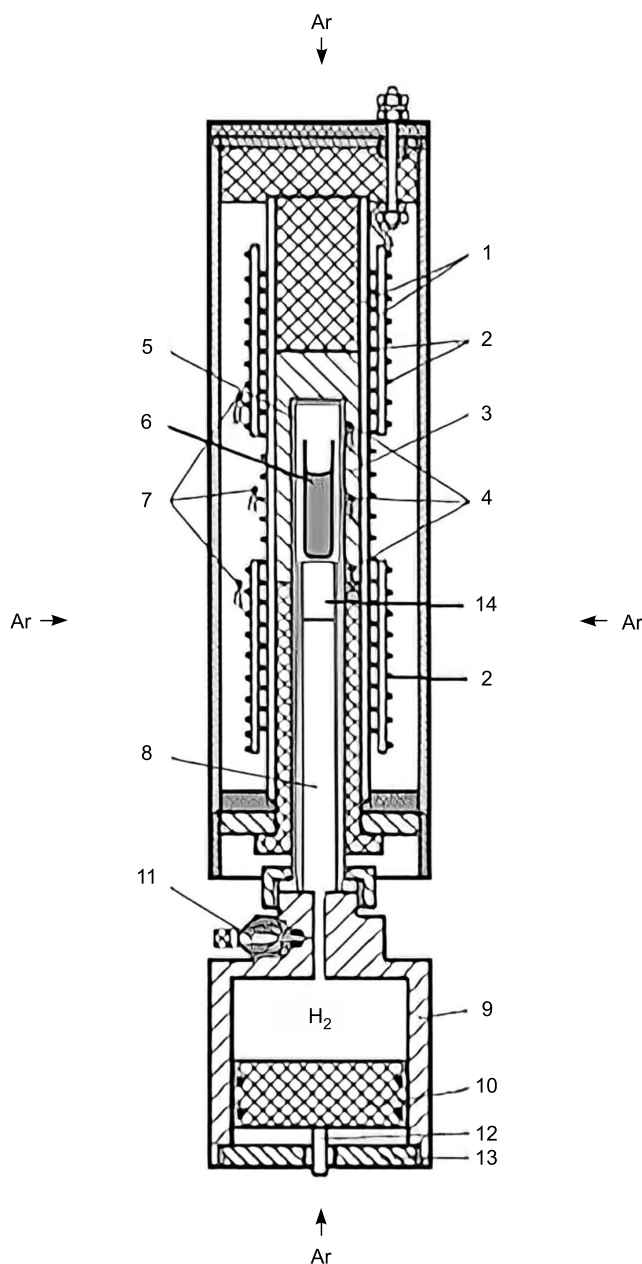


Рис. 1. Схема оригинального внутреннего устройства (уровнитель-разделитель) установ- ки высокого газового давления с нагревателем.

1, 3 — изоляторы; 2 — двухсекционный нагреватель; 4 — измерительные термопары; 5 — молибденовый реактор; 6 — Мо или сапфировая ампула с образцом; 7 — регулирующие термопары; 8 — заглушка; 9 — корпус уравнивателя-разделителя; 10 — поршень; 11 — клапан; 12 — датчик положения поршня; 13 — крышка; 14 — Pt капсула с кислородным буфером ($Ta-Ta_2O_3$).

1984], а также порошки магнезиального базальта, обогащенного оксидами никеля и кобальта (по 5 мас. %), и порошки андезита влк. Авача, Камчатка [Persikov et al., 1990]. Эти порошки расплавлены в высокотемпературной хромит-лантановой печи при температуре 1400 °С для получения стартовых гомогенных стекол. 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) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700 в ИЭМ РАН. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ с током пучка до 400 нА и времени набора спектров 50—100 с. Следующие стандарты были использованы: 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 микрозондового анализа использовали программы: INCA Energy 200 и программу А.Н. Некрасова INCA. Содержание воды, образовавшейся в закаленных образцах в ходе опытов, определяли методом Карл-Фишер титрования с использованием прибора KFT AQUA 40.00 в ИЭМ РАН с погрешностью 0.05 мас. %. При этом образцы отбирали преимущественно

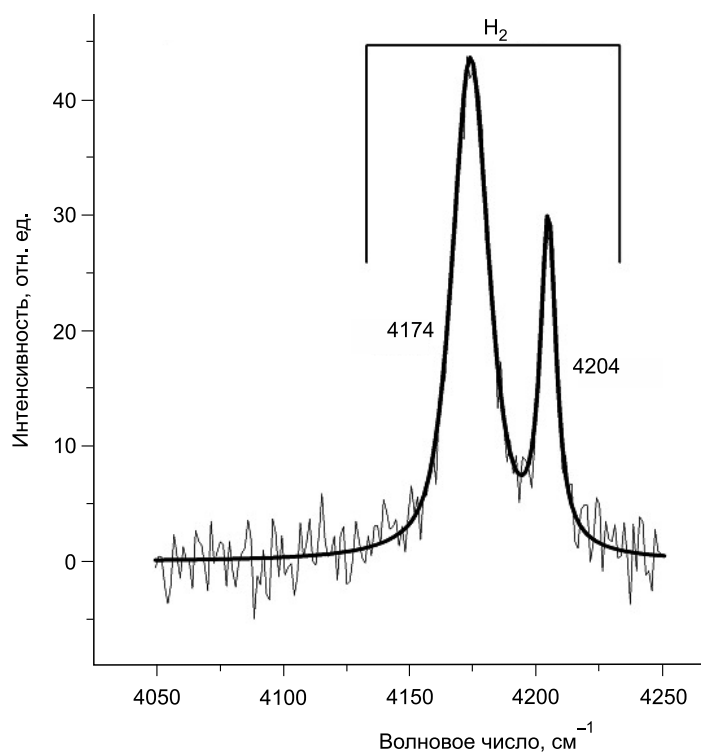
без металлической фазы. Качественное подтверждение наличия водорода в закаленных образцах выполнено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре RM1000 (Renishaw), оснащённом CCD камерой, краевым фильтром и микроскопом Leica DMLM в ИЭМ РАН (рис. 2).

Для сравнения исходного состава расплавов (стекол) с составами продуктов опытов использовалась не разница в концентрациях главных породообразующих компонентов, а валовая основность расплавов, которая численно определяется с помощью структурно-химического параметра $100NBO/T$ — степень деполимеризации или коэффициент основности. Этот структурно-химический параметр расплавов достаточно корректно отражает основность, особенности валового химического состава и структуры магматических расплавов, что детально рассмотрено ранее [Persikov et al., 1990, 2020; Mysen, 1991; Персиков, 1998].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты проведены в нескольких режимах: 1) система магнезиальный базальт—водород, опыты кинетические и кристаллизационные (результаты этих опытов частично опубликованы [Persikov et al., 2019, 2020] и здесь приведены для сравнения; 2) система магнезиальный базальт—водород, динамические опыты с кристаллизацией; 3) система андезит—водород, статические и кристаллизационные опы-

Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния образца (опыт 2198) в области валентного колебания водорода [Persikov et al., 2020].



ты; система магнезиальный базальт—андезит—водород, динамические опыты (в этих опытах на дне ампул помещался порошок стекла магнезиального базальта, а сверху порошок стекла андезита в пропорции 50 на 50; цель — показать различие в структурах ликвационных обособлений Fe, см. ниже).

Система базальт—водород, статические опыты. Составы исходного базальта и стекла, полученных в опытах различной продолжительности, в системе базальт—водород приведены в табл. 1.

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—H₂, 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 1 час (см. табл. 1). В результате за счет окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся растворением водорода, исходно гомогенный базальтовый расплав становится гетерогенным, в нем образуются металлические сегрегации Fe и его сплавов с никелем и кобальтом разной структуры. При этом

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

Компонент	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	0.00	0.00	0.25
H ₂ O+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O-	0.72	0.9	0.75	0.95	0.29
NiO	0.00	0.00	0.07	0.09	0.00
Co ₃ O ₄	0.00	0.00	0.10	0.11	0.00
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 ($P(\text{H}_2) = 100$ МПа, $T = 1250$ °С).

**Опыты с расплавами исходного магнезиального базальта с добавками NiO и Co₃O₄ по 5 мас. %, $P(\text{H}_2) = 100$ МПа, $T = 1250$ °С.

***Большое трещинное Толбачинское извержение 1975—1976 гг., Камчатка, 1984.

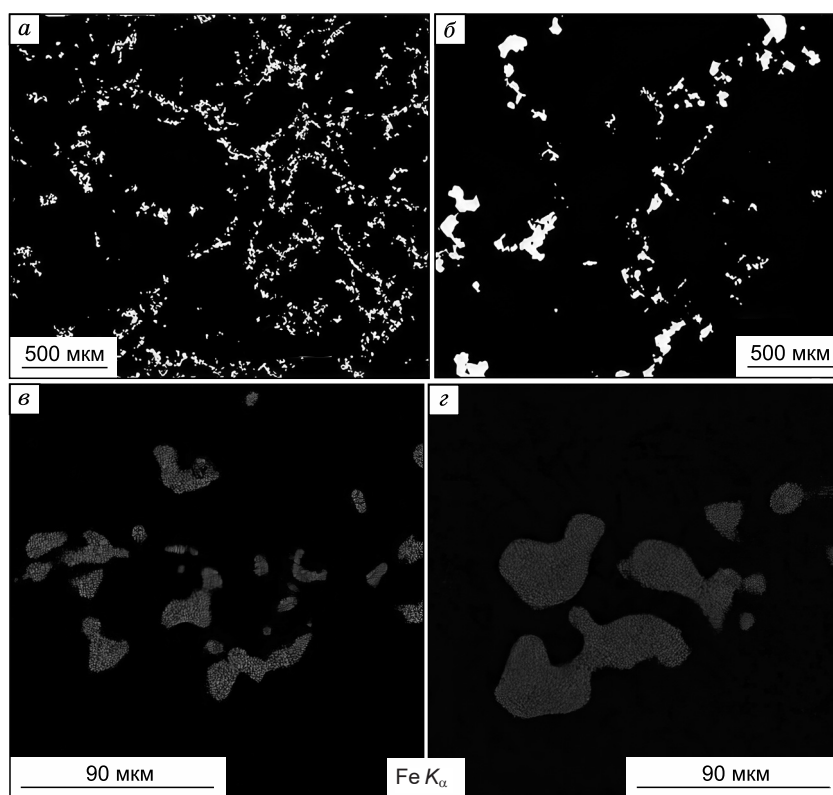


Рис. 3. Растровые микрофотографии в рассеянных отраженных электронах (BSE) продуктов закалики образцов после опытов по взаимодействию базальтового расплава с водородом.

a — опыт № 2097, длительность опыта 1 ч; *б* — опыт № 2098, длительность опыта 5 ч. (белый цвет — металлическая фаза (интерметаллический сплав FeNiCo, состав — см. табл. 2, черный цвет — стекло базальта, состав — см. табл. 1). Новообразованные металлические фазы железа, образовавшиеся в расплаве базальта как результат взаимодействия с водородом (снимки шлифов в рентгеновских лучах $Fe K_{\alpha}$, *в* — опыт № 2099; *г* — опыт № 2100, состав — см. табл. 2 (светло-серый цвет — металлические фазы железа, черный цвет — стекло базальта).

в самом базальтовом расплаве, с одной стороны, повышается концентрация полимеризующих анионов (Si, Al), а с другой, — деполимеризующего катиона (Na) (см. табл. 1), а также заметно возрастает содержание H_2O . На рисунке 3 представлены микрофотографии шлифов всех экспериментальных образцов.

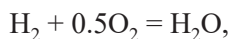
Таблица 2. Химические составы (мас. %) металлических фаз в расплавах базальта (закаленные образцы) после опытов под давлением водорода

Компонент	2097	2098	2099	2100
Fe	24.52	26.2	98.54	98.58
Co	36.32	35.08	0.00	0.00
Ni	35.13	37.92	0.00	0.00
O	2.03	0.79	1.01	0.86
Si	0.15	0.12	0.17	0.08
Mg	0.08	0.00	0.02	0.03
Ca	0.16	0.07	0.16	0.12
Al	0.17	0.14	0.00	0.00
P	0.23	0.15	0.43	0.54
Сумма	98.79	100.47	100.33	100.21

Примечание. Результаты, представленные в таблице, — это средние значения по семи измерениям. Концентрации примесных элементов (Si, Mg, Ca, Al) в металлических фазах определены приблизительно, так как эти значения находятся в пределах погрешностей анализа.

Отметим характерные особенности: 1) в опыте длительностью 1 ч с базальтовым расплавом, обогащенным оксидами никеля и кобальта (см. рис. 3, *a*), формируется сидеронитовая структура с вкраплениями интерметаллидов (FeNiCo), тогда как в опыте длительностью 5 ч (см. рис. 3, *б*) 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 (см. рис. 3, *в*), формируется структура с существенно меньшим количеством отдельных вкрапленников железной фазы по сравнению с расплавом, обогащенным Ni и Co, похожая по морфологии на бедно вкрапленную руду; тогда как в опыте длительностью 5 ч (см. рис. 3, *г*) четко проявляется ликвационная структура с обособлением капель расплава железа с максимальным размером капель порядка 100 мкм (соответствующий состав см. 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, так как составы образовавшихся расплавов и их основности ($100NBO/T$) практически не изменяются в опытах длительностью 5 ч по сравнению с опытами длительностью 1 ч (см. 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 [Parale et al., 2006], при температуре 1250 °С 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:



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

Решая уравнение (1) относительно $f(O_2)$, с учетом значений $f(H_2O) = 14.8$ МПа и $f(H_2) = 103$ МПа, рассчитанных при параметрах опытов по работе [Аранович, 2013], $X_{H_2O} + X_{H_2} = 1$ и хорошо известной величины $\Delta G_w^0 = -163$ кДж/моль при 1250 °С [Barin, 1995], для летучести кислорода получим $f(O_2) \sim 10^{-12}$ МПа. Исходные соотношения парциальных давлений H_2 , O_2 и H_2O в газовой фазе были совер-

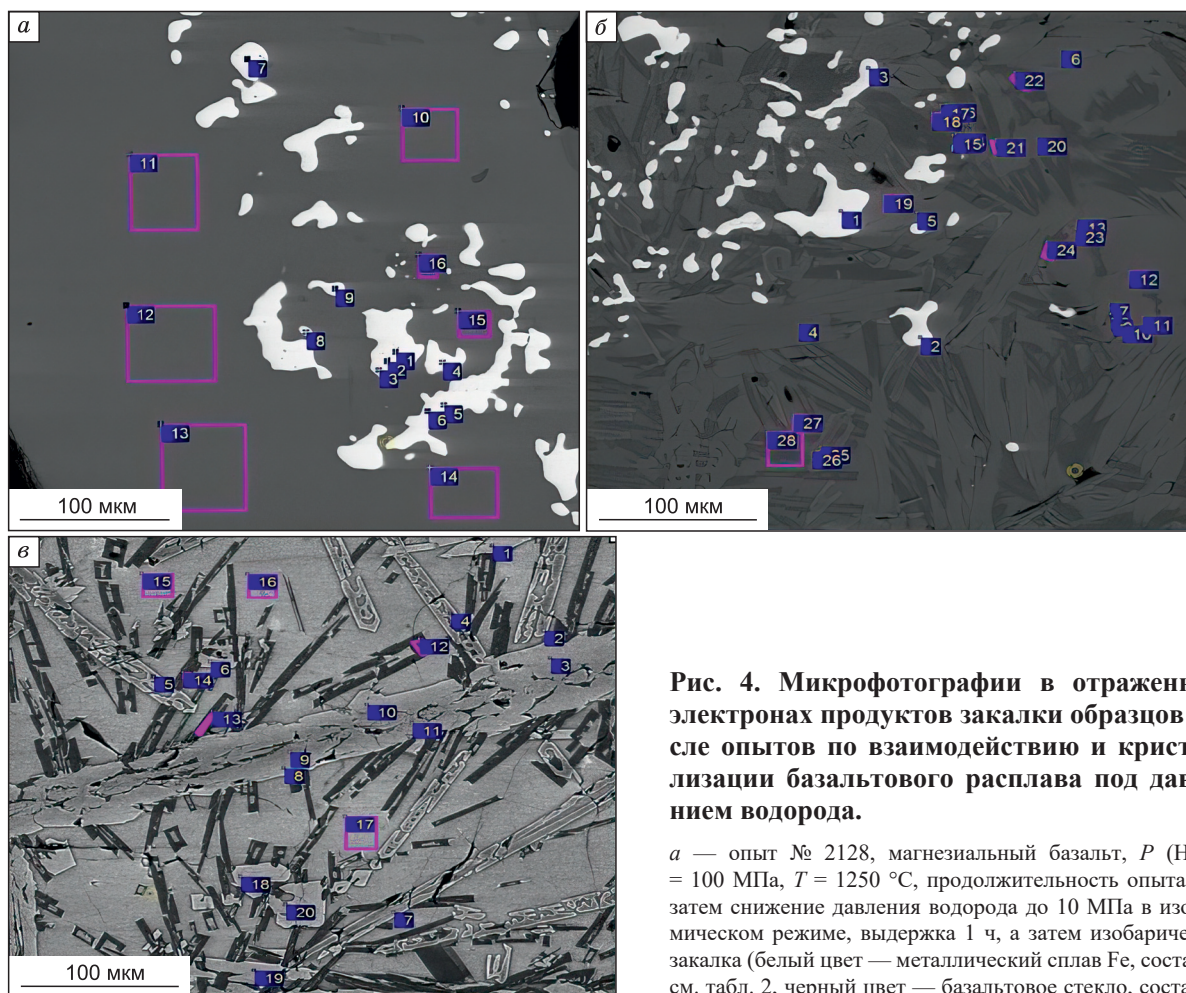


Рис. 4. Микрофотографии в отраженных электронах продуктов закалки образцов после опытов во взаимодействии и кристаллизации базальтового расплава под давлением водорода.

a — опыт № 2128, магнезиальный базальт, $P(H_2) = 100$ МПа, $T = 1250$ °С, продолжительность опыта 1 ч, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 ч, а затем изобарическая закалка (белый цвет — металлический сплав Fe, состав — см. табл. 2, черный цвет — базальтовое стекло, состав — см. табл. 1).

б — опыт № 2126, эксперимент по кристаллизации магнезиального базальта, $P(H_2) = 100$ МПа, $T = 1250$ °С, продолжительность опыта 1 ч, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 ч, затем снижение температуры до 1100 °С в изобарическом режиме, выдержка 2 ч (кристаллизация) и затем изобарическая закалка (белый цвет — металлический сплав Fe, состав — см. табл. 2, светло-серый цвет — остаточное стекло, состав — см. табл. 1, черно-серый цвет — кристаллы: оливин, клинопироксен, плагиоклаз).

в — опыт № 2126, результат кристаллизации магнезиального базальтового расплава (2, 5, 7 — оливины; 3, 10, 11, 18, 19, 20 — клинопироксены; 12, 13, 14 — плагиоклазы; 15, 16, 17 — стекло).

Таблица 3. Химический состав (мас. %) и структурно-химический параметр (100NBO/T) исходного базальта и базальтовых стекол после динамических опытов с кристаллизацией под давлением водорода

Компонент	2128*	2126**	Состав исходного базальта
SiO ₂	54.05	55.86	49.50
Al ₂ O ₃	14.79	16.75	13.18
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	3.18
FeO	4.32	6.79	6.85
MnO	0.16	0.15	0.15
MgO	9.26	9.41	9.98
CaO	12.36	9.68	11.34
Na ₂ O	2.65	3.34	2.18
K ₂ O	1.00	1.96	0.93
TiO ₂	1.17	1.26	1.01
P ₂ O ₅	0.00	0.2	0.25
H ₂ O ⁻	0.3	0.3	0.25
NiO	0.07	0.07	0.00
Co ₃ O ₄	0.10	0.1	0.00
Сумма	100.23	99.87	99.94
100NBO/T	74	44	83

* Опыт № 2128, магнезиальный базальт, $P(\text{H}_2) = 100$ МПа, $T = 1250$ °С, продолжительность опыта 1 ч, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 ч, а затем изобарическая закалка.

** Опыт № 2126, эксперимент по кристаллизации магнезиального базальта, $P(\text{H}_2) = 100$ МПа, $T = 1250$ °С, продолжительность опыта 1 ч, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 ч, затем снижение температуры до 1100 °С в изобарическом режиме, выдержка 2 ч (кристаллизация) и затем изобарическая закалка.

шенно иными, их можно оценить исходя из известного для начала опытов значения $f(\text{O}_2)$, определяемого реакцией окисления тантала $2\text{Ta} + 5/2\text{O}_2 = \text{Ta}_2\text{O}_5$ (см. рис. 1). Величина свободной энергии Гиббса этой реакции при P - T параметрах опытов составляет -1400 кДж [Varin, 1995]. Тогда $f(\text{O}_2) = 10^{-19}$ МПа, и, следовательно, X_{H_2} очень близка к 1. 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 , ~ 0.9 мас. % (см. табл. 1) осуществлялись с существенно меньшей скоростью по сравнению со встречной диффузией водорода в расплав. Заметим, что концентрации водорода, растворенного в силикатной и металлических фазах в опытах, определить в настоящей работе не удалось. 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

Таблица 4. Химические составы (мас. %) металлических фаз в базальтовых расплавах (закаленных образцах) после динамических экспериментов под давлением водорода

Компонент	2128	2126
Fe	98.49	98.07
Mo	0.00	0.84
Ti	0.18	0.08
O	0.91	1.20
Si	0.10	0.16
Ca	0.08	0.23
P	1.03	0.52
Сумма	100.79	101.1

Примечание. Результаты, представленные в таблице, являются средними значениями из семи измерений. Концентрации всех примесных элементов (Si, Ca, Ti) в металлических фазах определяются приближенно.

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 °С равна примерно $2.5 \cdot 10^{-3}$ мас. % [Галактионова, 1967], а в металлическом γ -Fe при 1250 °С 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 Озерная Джалтульского траппового интрузива Сибирской платформы, составило 1.1 см³/г или 75 % общего состава извлеченных газов [Олейников и др., 1984; табл. 4.3].

Система базальт—водород, динамические опыты с кристаллизацией. В на-

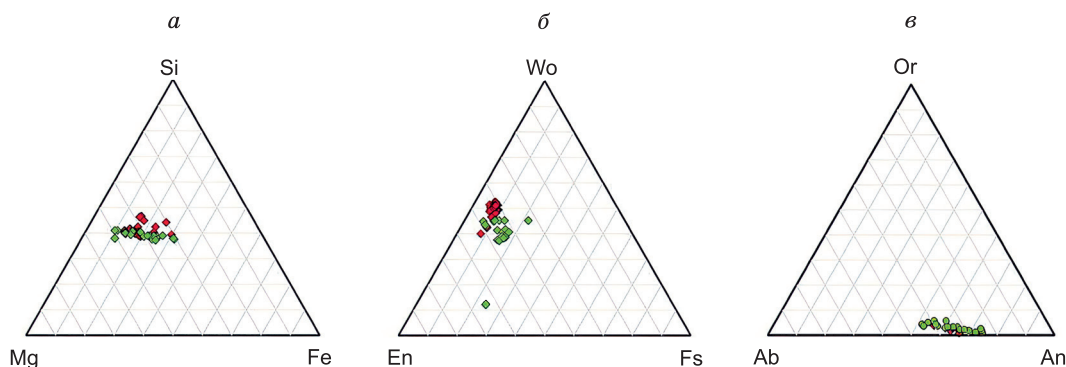


Рис. 5. Сравнение состава кристаллов, образовавшихся в эксперименте № 2126 (красные символы), с составами природных минералов из лавовых потоков магнезиального базальта Северного прорыва большого Толбачинского извержения 1975—1976 гг., Камчатка [Большое..., 1984] (зеленые символы).

a — оливины, экспериментальные: Fo (max) = 86, Fo (min) = 65; природные: Fo (max) = 89, Fo (min) = 63; *б* — клинопироксены, экспериментальные: Wo = 49.64, En = 42.31, Fs = 8.06; природные: Wo = 40.55, En = 45.10, Fs = 14.29; *в* — плагиоклазы экспериментальные: An = 62.24, Ab = 35.44, Or = 2.32; природные: An = 63.27, Ab = 33.77, Or = 2.97.

стоящей работе получены новые экспериментальные данные по кристаллизации базальтовых расплавов при высоких температурах (1100—1250 °С) и давлениях водорода (10—100 МПа). Были проведены два типа экспериментов при различных давлениях водорода: 1 — моделирование перемещения базальтовой магмы из условий гипабиссальной фации в близповерхностные условия в изотермическом режиме, соответствующие вулканическому извержению (рис. 4, *a*); 2 — кристаллизация базальтовой магмы, перемещенной в близповерхностные условия, соответствующие вулканическому извержению (см. рис. 4, *б*, *в*).

В обоих типах экспериментов было установлено, что, несмотря на высокий восстановительный потенциал системы H_2 —базальтовый расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов Fe в расплаве не заканчиваются, как это имело место в статических опытах (см. выше). В результате первоначально гомогенный базальтовый расплав становится гетерогенным (см. табл. 3): H_2O образуется во флюидной фазе (изначально чистый водород); H_2O растворяется в базальтовых расплавах, а небольшие обособления металла ликвационной структуры (состав см. табл. 4) образуются при температуре значительно меньшей (1250 °С), чем температура плавления металлических фаз (Fe, 1560 °С).

Для оценки величины фугитивности кислорода, соответствующей прекращению окислительно-восстановительных реакций в расплавах в кристаллизационном эксперименте (№ 2126), использовали

вышеприведенное уравнение (1) и измеренные количества растворенной в расплаве H_2O (0.34 мас. %, см. табл. 3). Решение уравнения (1) приводит к значению $f(O_2) = 10^{-14}$ МПа, т. е. и для этой системы в опытах имеем сильновосстановительные условия, примерно на два порядка величины меньшие, чем буфер железо—вюстит. В кристаллизационных экспериментах установлено также, что составы кристаллов (оливинов, клинопироксенов и плагиоклазов), образующихся в эксперименте по кристаллизации расплава магнезиального базальта, близко соответствуют составам кристаллов лавовых потоков Северного прорыва влк. Толбачик на Камчатке (рис. 5).

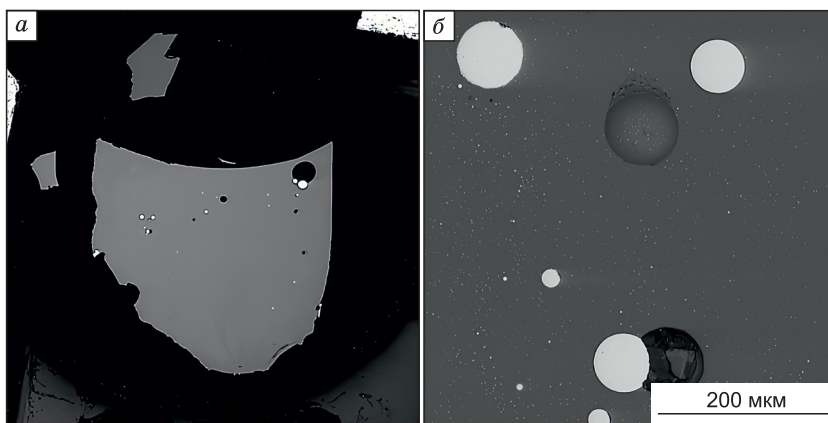
Этот результат можно рассматривать как экспериментальное подтверждение участия водорода в магматическом процессе, что также согласуется с составом вулканических газов, обнаруженных при извержении этого вулкана [Большое..., 1984].

Таблица 5. Химические составы (мас. %) и структурно-химический параметр (100NBO/T) исходных стекол андезита и расплавов (стекла) после экспериментов под давлением водорода (опыт № 2156)

Компонент	2156	Андезит, исходное стекло
SiO ₂	60.77	58.80
Al ₂ O ₃	16.69	16.62
Fe ₂ O ₃	0.00	1.00
FeO	3.33	5.66
MnO	0.10	0.11
MgO	5.58	5.59
CaO	7.00	6.77
Na ₂ O	4.28	4.18
K ₂ O	1.38	1.32
TiO ₂	0.66	0.59
P ₂ O ₅	0.09	0.20
H ₂ O	0.30	0.11
Сумма	100.18	100.95
100NBO/T	35.60	39.10

Рис. 6. Результат опыта по взаимодействию андезитового расплава с водородом. Растровая микрофотография в рассеянных отраженных электронах (BSE) закалочного образца.

а — поперечное сечение образца после опыта — это андезитовый расплав (стекло) с мелкими шариками металлической фазы и незначительно более кислым составом (см. табл. 5); *б* —



шарики металлической фазы (идеальные сферы), обнаруженные в андезитовом расплаве (темный цвет — силикатное стекло, состав см. табл. 5, белый цвет — металлическая фаза, состав см. табл. 6).

Составы кристаллов (оливинов, клинопироксенов и плагиоклазов), образующихся в эксперименте по кристаллизации расплава магнезиального базальта под давлением водорода, близко соответствуют составам кристаллов лавовых потоков Северного прорыва влк. Толбачик на Камчатке, где в составе флюида этого извержения определено около 10 мол. % водорода [Большое..., 1984].

Система андезит—водород. Получены первые экспериментальные данные по взаимодействию андезитовых расплавов с водородом при температуре 1250 °С, давлении водорода 100 МПа в восстановительных условиях ($f(\text{O}_2) = 10^{-13}—10^{-14}$ МПа). Эксперименты проведены с применением упомянутой выше оригинальной установки высокого газового давления. В опытах использованы природные образцы андезита влк. Авача (Камчатка). После вывода установки в режим опыта по температуре и давлению водорода, осуществлялась выдержка в 5 ч при этих параметрах, а затем проводили быструю (~ 300 °С/мин) изобарическую закалку. Составы исходного андезита и стеклок, полученных в опытах, приведены в табл. 5.

На основе экспериментов установлены следующие особенности процесса взаимодействия водорода с андезитовым расплавом. Как ранее установлено в системе базальт—водород (см. выше), в системе андезитовый расплав—водород также первоначально однородные расплавы становятся гетерофазными. H_2O образуется во флюидной фазе (изначально чистый водород); H_2O (0.1—0.5 мас. %) растворяется в андезитовых расплавах, а мелкие металлические капли ликвиционной текстуры (рис. 6) образуются в них при температуре, значительно ниже температуры плавления металлов.

В наших экспериментах металлические капли образуются при температурах ниже температуры плавления железа (~ 300 °С) при атмосферном давлении.

Процесс формирования жидкоподобной структуры Fe, преимущественно мелких идеальных сфер диаметром до 100 мкм (рис. 6, б; состав см. табл. 6) за счет окислительно-восстановительных реакций, несомненно, сложен.

Таблица 6. Составы (мас. %) металлических фаз в андезитовых расплавах (закаленных образцах) после экспериментов под давлением водорода

Компонент	2156
Fe	97.25
Mg	0.03
Ti	0.10
O	0.60
Si	0.04
Ca	0.15
P	1.20
Сумма	99.37

Примечание. Результаты, представленные в таблице, являются средними значениями из семи измерений. Концентрации всех примесных элементов (Si, Ca, Ti, Mg) в металлических фазах определяются приближенно, так как эти значения находятся в пределах аналитических погрешностей.

Отметим, что структура и размеры экспериментально полученных металлических обособлений (идеальные сферы) существенно отличаются от петлеобразной структуры, которая формировалась в системе базальтовый расплав—водород (см. выше). Вероятно, что объединение образовавшихся в опыте шариков в петли в андезитовом расплаве затруднено ввиду его существенно большей вязкости по сравнению с базальтовым расплавом. Расчеты вязкости расплавов андезита и базальта по нашей модели достоверных расчетов [Persikov, Bukhtiyarov, 2020] подтвердили это предположение: вязкость гетерофазного расплава андезита примерно на 2 порядка величины больше вязкости гетерофазного расплава базальта при указанных параметрах опытов.

Система базальт—андезит—водород, динамические опыты. Получены новые экспериментальные данные по взаимодействию магмати-

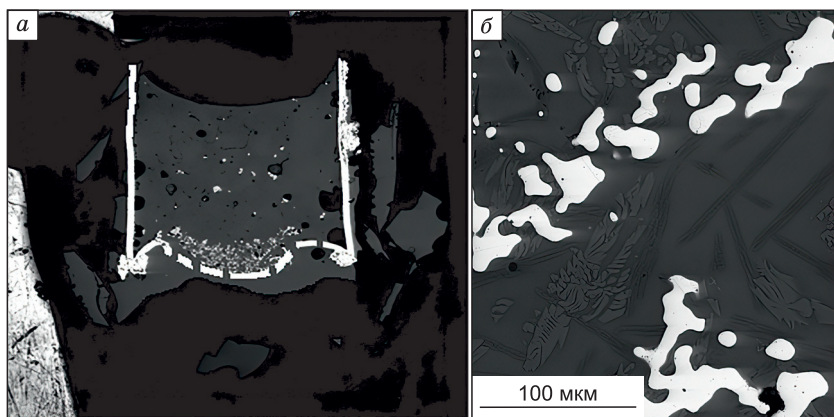


Рис. 7. Результат динамического опыта по взаимодействию андезит-базальтового расплава с водородом. Растворившаяся микрофотография в рассеянных отраженных электронах (BSE) закалочного образца.

a — поперечное сечение образца после динамического опыта: нижняя половина образца это изначально базальтовый расплав с большим количеством выделенной металлической фазы внизу, образовавшейся в опыте; верхняя половина образца это изначально андезитовый

расплав с мелкими шариками металлической фазы и значительно более кислым составом (см. табл. 7); *b* — металлические выделения, обнаруженные в изначально андезитовой половине образца (темное — силикатное стекло, белое — металлическая фаза, состав металлической фазы см. табл. 8).

ческих расплавов (пара базальт—андезит в контакте, рис. 7) с водородом в динамическом режиме при температуре 1200 °С и давлениях водорода 75—100 МПа. Динамический режим одного из опытов (№ 2105, см. рис. 7, *a*) приведен в примечании к табл. 7.

В опытах использованы природные образцы магматических пород: магнезиальный базальт Северного прорыва влк. Толбачик (Камчатка) и андезит влк. Авача, Камчатка (см. табл. 7). На основе экспериментов установлены следующие особенности процесса взаимодействия водорода с магматическими расплавами в условиях динамического режима: 1. Несмотря на высокий восстановительный потенциал системы H_2 —магматический расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов металлов переменной валентности в этой паре расплавов не идут до конца, как и в статических экспериментах. 2. Первоначально гомогенные магматические расплавы становятся гетерогенными: образовавшаяся H_2O растворяется в расплавах и во флюидной фазе (первоначально чистый водород); сохраня-

Таблица 7. Химический состав (мас. %) и структурно-химический параметр ($100NBO/T$) исходных пород, минералов и расплавов (стекла) после экспериментов под давлением водорода в динамических условиях

Компонент	2105*	2105**	2105***	2105****	Магнезиальный базальт, исходный состав	Андезит, исходный состав
SiO ₂	56.22	67.48	39.2	55.55	49.5	58.8
Al ₂ O ₃	15.41	17.57	0.26	27.86	13.18	16.62
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.0	3.18	1.0
FeO	0.86	1.96	13.0	0.5	6.85	5.66
MnO	0.2	0.1	0.00	0.00	0.15	0.11
MgO	9.44	1.27	46.43	0.1	9.98	5.59
CaO	12.7	5.48	0.05	10.65	12.34	6.77
Na ₂ O	2.63	4.55	0.06	4.96	2.18	4.18
K ₂ O	0.95	1.08	0.06	0.1	0.93	1.32
TiO ₂	0.85	0.34	0.01	0.0	1.01	0.59
P ₂ O ₅	0.20	0.21	0.00	0.00	0.25	0.2
H ₂ O	0.00	0.00	0.0	0.00	0.29	0.11
Сумма	100	100	100	100	99.84	100.95
100NBO/T	62.5	9.2	400	1.0	83	39.1

* Стекло в зоне исходного магнезиального базальта: $P(H_2) = 100$ МПа, $T = 1200$ °С, выдержка 1 ч, затем снижение давления водорода до 75 МПа в изотермическом режиме в течение 1 ч (продувка), выдержка 1 ч, а затем изобарическая закалка.

** Стекло в зоне исходного андезита.

*** Оливины в зоне магнезиального базальта.

**** Плагноклазы в зоне исходного андезита.

Таблица 8. Химические составы (мас. %) металлических фаз в базальтовых и андезитовых расплавах (закаленных образцах) после динамических экспериментов под давлением водорода

Компонент	2105*	2105**
Fe	98.10	98.07
Mg	0.08	0.84
Ti	0.04	0.08
O	0.58	1.20
Si	0.02	0.16
Ca	0.19	0.23
P	0.98	0.52
Сумма	100.80	101.10

* Металлическая фаза в зоне исходного магнезиального базальта: $P(H_2) = 100$ МПа, $T = 1200$ °С, выдержка 1 ч, затем снижение давления водорода до 75 МПа в изотермическом режиме в течение 1 ч (продувка), выдержка 1 ч, а затем изобарическая закалка.

** Металлическая фаза в зоне исходного андезита.

блений хорошо согласуются с природными данными о находках небольших количеств самородных металлов, прежде всего, железа в магматических породах различного состава и генезиса (рис. 8).

Процесс формирования металл-силикатной жидкоподобной структуры Fe и сплавов FeNiCo (сферы разных размеров, петли, губка) за счет окислительно-восстановительных реакций, несомненно, сложен. Об этом, в частности, свидетельствуют интересные и неожиданные результаты, полученные в эксперименте № 2082 с параметрами, указанными на рис. 9. В этом эксперименте в реактор внутреннего устройства сосуда высокого давления (см. рис. 1) помещали три сапфировые ампулы с разными образцами: 1 — кусочек чистого Fe; 2 — чистая никелевая пластина, соприкасающаяся с кусочком чистого Co (см. рис. 9, а); 3 — габброноритовый порошок, который смешивали с порошком $NiO + Co_3O_4$ (15 мас. % каждого). После эксперимента было обнаружено следующее: 1 — кусочек Fe не плавился, только поверхность осветлилась; 2 — Ni и Co частично расплавились, при этом расплав сплава NiCo полностью покрыл поверхность куска Co с явными признаками встречной диффузии (рис. 10); 3 — изначально однородный габброноритовый расплав становился неоднородным с образованием тех же фаз, что и в экспериментах с магнезиальным базальтом и андезитом.

Процесс формирования металл-силикатной структуры Fe и его сплавов с никелем и кобальтом в расплавах базальта и андезита (шарики разного размера, петли, губчатое железо) за счет окислительно-восстановительных реакций близок к металлургическим процессам восстановления в доменных печах и печах металлзации, 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. В частности, установлено, что если температура восстановления близка к температуре плавления, металлы имеют вид плотной губки. В сплавленном состоянии металлы получают только при более высоких темпера-

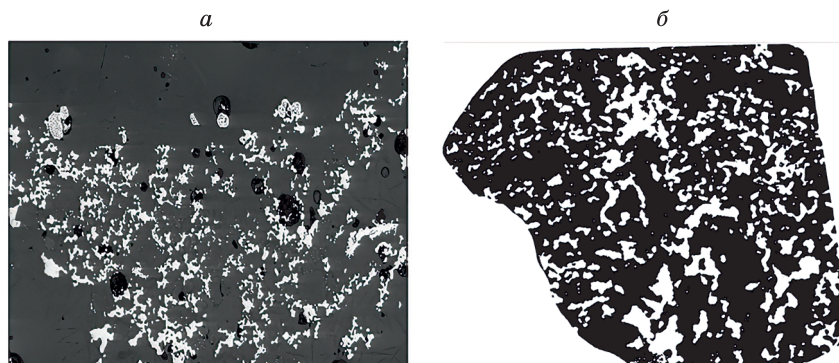
ются все особенности взаимодействия водорода с базальтовыми и андезитовыми расплавами, установленные ранее в статических экспериментах (см. выше), но при этом значительно увеличивается интенсивность выделения металлической фазы ликвационной структуры (см. рис. 7, состав см. табл. 8) и степень подкисления исходных андезитовых и базальтовых расплавов (см. табл. 7). При этом смешение расплавов в этих коротких опытах практически не наблюдается. Таким образом, показано, что процесс металл-силикатной ликвации в магматических расплавах при их взаимодействии с водородом может осуществляться при реальных температурах магм в природе (≤ 1200 °С), значительно меньших соответствующих температур плавления железа (1560 °С).

4. Структура и размеры экспериментально установленных металлических обосо-

Рис. 8. Сравнение структуры экспериментальных и природных образцов.

а — растровая микрофотография в рассеянных отраженных электронах (BSE) продуктов закалки образцов после опытов по взаимодействию базальтового расплава с водородом.

а — опыт 2105, $P(H_2) = 100$ МПа, $T = 1200$ °С, выдержка 1 ч, затем снижение давления водорода до 75 МПа в изотермическом режиме в течение 1 ч (продувка), выдержка 1 ч, а затем изобарическая закалка (белый цвет — металлическое железо; черный цвет — базальтовое стекло; б — вкрапленная руда самородного железа в габбро-долерите интрузии горы Озерная (белый цвет — самородное железо, черный цвет — габбро-долерит, натуральная величина [Левашов, Округин, 1984; Рябов и др., 1985].



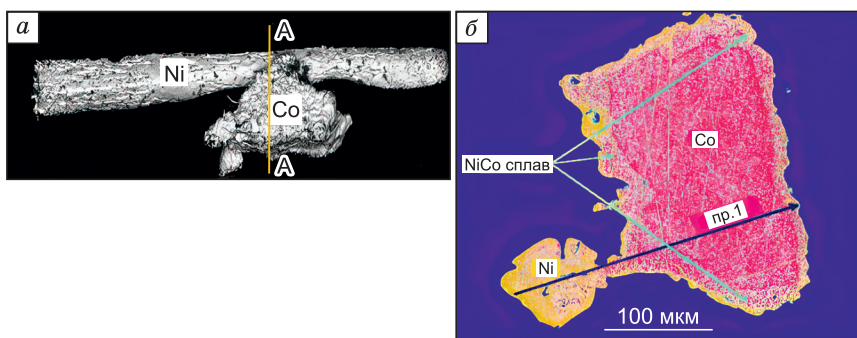


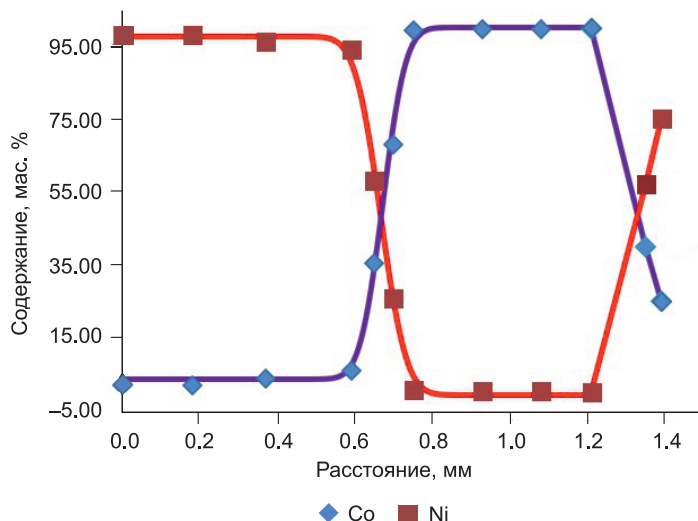
Рис. 9. Неожиданные результаты эксперимента по взаимодействию Ni и Co с водородом; опыт 2082, $P(\text{H}_2) = 10$ МПа, $T = 1300$ °С, продолжительность опыта 1 ч, затем снижение давления водорода до 1 МПа в изотермическом режиме, продолжительность опыта 0.5 ч, затем еще 3 таких цикла и изобарическая закалка.

a — растровая микрофотография в рассеянных отраженных электронах (BSE) никелевой пластины, плавящейся в контакте с куском Co; *б* — растровая микрофотография в рассеянных отраженных электронах (BSE) поперечного сечения (A—A, см. рис. 9, *a*) контактных образцов Ni-пластины с куском Co.

турах, чем их температуры плавления [Попель и др., 1989; Шаповалов, 2015; и др.]. 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, затем происходит образование оксида водорода (H_2O) и перестройка кристаллической решетки оксида металла в кристаллическую решетку металла, в результате чего образуется новая 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 — восстановленных 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, так как в металлургических процессах восстановления участвует наряду с водородом и другой газообразный восстановитель (CO). Однако в наших опытах появление

Рис. 10. Встречная диффузия Ni и Co в соответствии с профилем 1 на рис. 9, б.

$D(\text{Ni}) = D(\text{Co}) = 2 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Численные значения коэффициентов встречной диффузии получены по программе А.Н. Некрасова, которая подробно рассмотрена в работе [Persikov et al., 2022].



очевидных ликвационных структур силикат—металл происходит при температурах на ~ 300 °С ниже температуры плавления железа и на ~ 190 °С ниже температур плавления интерметаллов (FeNiCo) при атмосферном давлении, что свидетельствует о более сложном механизме формирования металл-силикатной ликвации в наших опытах.

ВЫВОДЫ

Разработана уникальная установка высокого газового давления, снабженная оригинальным внутренним устройством, которая позволила проводить опыты по взаимодействию магматических расплавов с водородом при высоких температурах (1100—1300 °С), давлениях водорода (1—100 МПа) и длительности опытов до 24 ч.

Изначально однородные базальтовые и андезитовые расплавы становятся неоднородными при взаимодействии с водородом: H_2O образуется во флюидной фазе (исначально чистый водород); H_2O растворяется в образовавшихся базальтовых и андезитовых расплавах различного состава, и небольшие металлические обособления жидкоподобной структуры образуются при температурах (1200—1250 °С), значительно более низких, чем температура плавления металлических фаз (Fe, сплавы FeNiCo). Необходимо дальнейшие исследования, чтобы выяснить сложный механизм образования жидкостной структуры металла, сегрегированного при такой низкой температуре.

Несмотря на высокий восстановительный потенциал системы H_2 —базальтовый (андезитовый) расплавы $f(O_2) = (10^{-12}—10^{-14})$ МПа, реакции окисления водорода и полное восстановление (Fe, Ni, Co) оксидов в расплаве не идут до полного завершения. Прекращение окислительно-восстановительных реакций в базальтовом и андезитовом расплавах происходит за счет образования в расплаве H_2O , буферизирующей восстановительный потенциал водорода.

Полученные результаты являются первым экспериментальным доказательством реальности образования самородных металлов (Fe, Ni, Co) в земной коре (возможно, и в мантии) при взаимодействии базальтовых и андезитовых расплавов с водородом при реальных температурах магм в природе ($\leq 1200—1250$ °С).

Авторы благодарны рецензентам: анонимному и О.А. Луканину (ГЕОХИ РАН) за их ценные замечания по работе, несомненно, способствовавшие улучшению качества статьи.

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMUF-2022-0004 ИЭМ РАН при финансовой поддержке РФФИ, грант № 22-27-00124.

ЛИТЕРАТУРА

Аранович Л.Я. Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смешения флюидных систем // Петрология, 2013, т. 21, № 6, с. 588—599.

Большое трещинное Толбачинское извержение (1975—1976 гг., Камчатка) / Под ред. С.А. Федотова, Г.Б. Флерова, А.М. Чиркова. М., Наука, 1984, 637 с.

Вернадский В.И. Избранные сочинения. М., Изд-во АН СССР, 1960, т. IV (2), 651 с.

Галактионова Н.В. Водород в металлах. М., Metallurgy, 1967, 303 с.

Кадик А.А. Дегазация восстановленной мантии при ее плавлении на различных этапах эволюции Земли: экспериментальные исследования // Экспериментальные исследования эндогенных процессов, Черноголовка, Изд-во ИПХФ РАН, 2008, с. 15—29.

Коржинский Д.С. Потоки трансмагматических растворов и процессы гранитизации. М., Наука, 1972, с. 144—152.

Кузнецов Ю.А., Изох Э.П. Геологические свидетельства интрателлурических потоков тепла и вещества как агентов метаморфизма и магмообразования // Проблемы петрологии и генетической минералогии, 1969, т. 1, с. 7—20.

Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатъев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б. Влияние летучести водорода на растворимость и формы нахождения N—C—H—O летучих в базальтовых расплавах при 1.5 ГПа и 1400 °С // Труды ВЕСЭМПГ, 2018, с. 121—124.

Левашов В.К., Округин Б.В. Оценка физических условий формирования сегрегаций самородного железа в базальтовом расплаве // Геохимия и минералогия базитов и ультрабазитов Сибирской платформы, 1984, с. 54—62.

Маракушев А.А. Природа самородного минералообразования // ДАН, 1995, т. 341, № 6, с. 807—812.

Маракушев А.А., Маракушев С.А. Происхождение и флюидная эволюция Земли // Пространство и Время, 2010, т. 1, с. 98—118.

Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д., Левашов В.К., Варганов А.С., Копылова А.Г., Панков В.Ю. Самородное металлообразование в платформенных базитах. Якутск, Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1985, 124 с.

- Персиков Э.С.** Вязкость модельных и магматических расплавов при *TP*-параметрах земной коры и верхней мантии // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (12), с. 1793—1804.
- Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Польской С.Ф., Чехмир А.С.** Взаимодействие водорода с магматическими расплавами // Эксперимент в решении актуальных задач геологии, 1986, с. 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.** Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск, Наука, 1985, 167 с.
- Шаповалов А.Н.** Теория металлургических процессов. Новотроицк, НФ НИТУ «МИСиС», 2015, 91 с.
- Barin I.** Thermochemical data of pure substances. 3rd ed. VCH Publishers, 1995, 1885 p.
- Bird J.M., Goodrich C.A., Weathers M.S.** Petrogenesis of Uivfaq Iron, Disko Island, Greenland // J. Geophys. Res., 1981, v. 86 (B12), p. 11787—11805.
- Galimov E.M.** Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, v. 233, p. 263—276.
- Gilat A., Vol A.** Primordial hydrogen-helium degassing, an overlooked major energy source for internal terrestrial processes // HAIT J. Sci. Eng. B, 2005, v. 2 (1—2), p. 125—167.
- Jambon A.** Earth degassing and large-scale geochemical cycling of volatile elements // Volatiles in Magmas, 1994, Ch. 12, p. 479—517.
- Jana D., Walker D.** Core formation in the presence of various C–H–O volatile species // Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, v. 63, p. 2299—2310.
- Javoy M.** The birth of the Earth's atmosphere: the behavior and fate of the major elements // Chem. Geol., 1998, v. 147, p. 11—25.
- Kadik A.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N.** 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., 2014, v. 52 (9), p. 707—725.
- Kadik A.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N.** Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ melt and liquid iron alloy: Influence of oxygen fugacity // Geochem. Int., 2015, v. 53 (10), p. 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.** 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., 2017, v. 55 (2), p. 151—162.
- Luth R.W., Mysen B.O., Virgo D.** Raman spectroscopic study of the solubility behavior of H₂ in the system Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂ // Am. Mineral., 1987, v. 72, p. 481—486.
- Mysen B.O.** Relation between structure, redox equilibria of iron, and properties of magmatic liquids // Phys. Chem. Magmas. Springer-Verlag, 1991, v. 9, p. 41—98.
- Narygina O., Dubrovinsky L.S., McCammon C.A., Kurnosov A.V., Kantor I.Yu., Prakapenka V.B., Dubrovinskaya N.A.** 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., 2011, v. 307, p. 409—414.
- Papale P., Moretti R., Barbato D.** The compositional dependence of the saturation surface of H₂O + CO₂ fluids in silicate melts // Chem. Geol., 2006, v. 229, p. 78—95.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G.** Viscosity of magmatic melts: Improved structural-chemical model // Chem. Geol., 2020, v. 556, p. 1—12.
- Persikov E.S., Zharikov V.A., Bukhtiyarov P.G., Pol'skoy S.F.** The effect of volatiles on the properties of magmatic melts // Eur. J. Mineral., 1990, v. 2, p. 621—642.
- 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 // Geochem. Int., 2019, v. 57, p. 1035—1044.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L.Ya., Shchekleina M.D.** Features of hydrogen interaction with basaltic melts at pressures 10—100 MPa and temperatures 1100—1250 °C // Chem. Geol., 2020, v. 556, p. 1—7.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Nekrasov A.N.** Experimental study of the multicomponent chemical diffusion of major components (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO, MgO, and FeO) and the CO₃²⁻ anion at interaction between basalt and kimberlite melts under a moderate pressure // Petrology, 2022, v. 30 (3), p. 325—335.
- Righter K.** Modeling siderophile elements during core formation and accretion, and the role of the deep mantle and volatiles // Am. Mineral., 2015, v. 100 (5—6), p. 1098—1109.

- Ringwood A.E.** Composition of the core and implications for origin of the Earth // *Geochem. J.*, 1977, v. 11, p. 111—135.
- Ryabov V.V., Lapkovsky A.A.** Native iron (–platinum) ores from the Siberian Platform trap intrusions // *Aust. J. Earth Sci.*, 2010, v. 57, p. 707—736.
- Stevenson D.J.** Hydrogen in the Earth's core // *Nature*, 1977, v. 268, p. 130—131.
- Stevenson D.J.** Models of the Earth's core // *Science*, 1981, v. 214, p. 611—619.
- Sugimoto H., Fukai Y.** Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: thermodynamical calculations // *Acta Metall. Mater.*, 1992, v. 40 (9), p. 2327—2336.
- Sweeney R.** The role of hydrogen in geological processes in the Earth's interior // *Solid State Ionics*, 1997, v. 97, p. 393—397.
- Wetherill G.W.** Formation of the Earth // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1990, v. 18, p. 205—256.
- Williams Q., Hemley R.J.** Hydrogen in the deep Earth // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2001, v. 29, p. 365—418.
- Wood B.J.** Hydrogen: an important constituent of the core? // *Science*, 1997, v. 278, p. 1727.
- Wood B.J., Walter M.J., Wade J.** Accretion of the Earth and segregation of its core // *Nature*, 2006, v. 441, p. 825—833.