

**РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И
ДЕКОМПРЕССИОННОМ ИСПАРЕНИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ
РАСПЛАВОВ (К ПРОБЛЕМЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА
В ТЕКТИТАХ И ИМАКТИТАХ)**

Луканин О.А. (ГЕОХИ РАН)

lukanin@geokhi.ru; факс: (495) 938-20-54; тел.: (495) 137-44-72

Ключевые слова: *тектиты, импактиты, редокс реакции, железо, расплавы, испарение*

Введение. Изучение химического состава тектитов и некоторых импактных стекол свидетельствует о протекании в процессе их формирования окислительно-восстановительных реакций с изменением валентного состояния железа и других элементов. Тектиты характеризуются чрезвычайно низкими отношениями Fe^{3+}/Fe^{2+} - значительно более низкими, чем близкие к ним по химическому составу кислые вулканические породы, а также другие породы земной коры, которые могли бы служить для них источником-мишенью при ударных событиях. Возможные конкретные причины изменения степени окисления железа в импактном процессе остаются предметом дискуссии [1]. Цель данного сообщения – дальнейшее развитие высказанных ранее представлений, согласно которым основной причиной восстановительного характера тектитовых и некоторых других стекол импактного происхождения являются реакции восстановления с участием ионов железа и других элементов, которые вызваны изменением режима кислорода при плавлении и испарении вещества, испытавшего мощное ударное воздействие [1-3]. Эти реакции в импактных расплавах должны неизбежно протекать при декомпрессии вещества в условиях экстремально высоких температур независимо от степени открытости системы.

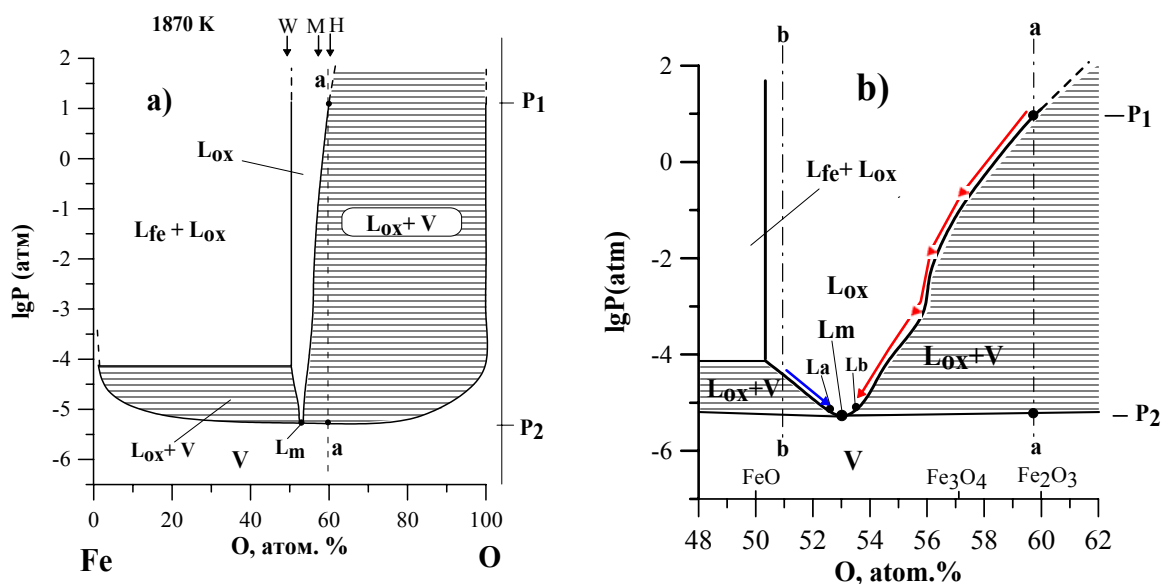


Рис. 1. а. - Изотермическое сечение системы Fe - O при 1870 К, построенное по данным [4];
б - Фрагмент того же изотермического сечения в более крупном масштабе. L_{fe} - расплав металлического железа, L_{ox} - расплав оксидов железа, L_m - состав расплава оксидов железа, испаряющийся конгруэнтно при снижении давления. Заштрихованы фазовые поля, где в равновесии с расплавом присутствует паровая (газовая) фаза. Стрелками показано направление изменения составов остаточных жидкостей в процессе декомпрессии исходных составов **а** и **б**.

Окисление и восстановление железа при испарении оксидных расплавов. Термодинамический анализ относительно простых систем Fe-O и SiO₂-FeO-Fe₂O₃, приводит к выводу, что испарение оксидных расплавов, содержащих разновалентные формы железа, при повышении температуры или снижении давления должно сопровождаться протеканием в них редокс реакций как открытых, так и закрытых условиях. Причиной этого является инконгруэнтный характер испарения расплавов. В процессе испарения в зависимости от исходной степени окисленности железа возможно либо восстановление, либо его окисление с образованием некоторого предельного соотношения Fe³⁺/Fe²⁺ в остаточном расплаве. Рис.1 демонстрирует такую возможность при изотермической декомпрессии расплавов в системе Fe-O. При снижении давления от P₁ до P₂ исходный относительно окисленный состав **a** в результате испарения восстанавливается, а более восстановленный состав **b** окисляется. В обоих случаях расплавы стремятся к составу Lm, который в этих условиях испаряется конгруэнтно.

Процессы испарения расплавов системы SiO₂-FeO-Fe₂O₃ в результате повышения температуры или понижения давления обуславливают (также как и в системе Fe - O) возможность изменения редокс состояния железа в остаточных расплавах. Испарение, вызванное декомпрессией, исходных относительно окисленных расплавов, содержащих железо в более окисленной форме, чем W_m (составы, располагающиеся справа от линии SiO₂-W_m на рис. 2), сопровождается образованием газовой фазы с соотношением O/(Fe+Si) выше, чем в расплаве. В результате по мере снижения давления Fe₂O₃/FeO в расплаве должно возрастать, т.е. расплав будет становиться все более восстановленным. С другой стороны декомпрессия восстановленных составов (располагающихся слева от линии SiO₂-W_m на рис. 2) после начала испарения приводит к образованию пара с соотношением [O/(Fe+Si)]_{пар} < [O/(Fe+Si)]_{распл.} и сопровождается некоторым окислением железа в расплаве. Как и в случае системы Fe-O в процессе декомпрессионного восстановления или окисления соотношение Fe³⁺/Fe²⁺ в расплаве будет стремиться к некоторой предельной величине, при которой [O/(Fe+Si)]_{пар} = [O/(Fe+Si)]_{распл.} Однако, для расплавов системы SiO₂-FeO-Fe₂O₃, а также природных импактных расплавов более сложного состава предельное соотношение Fe³⁺/Fe²⁺ из-за влияния других компонентов, очевидно, не будет совпадать с тем, которое характерно для оксидных расплавов системы Fe-O.

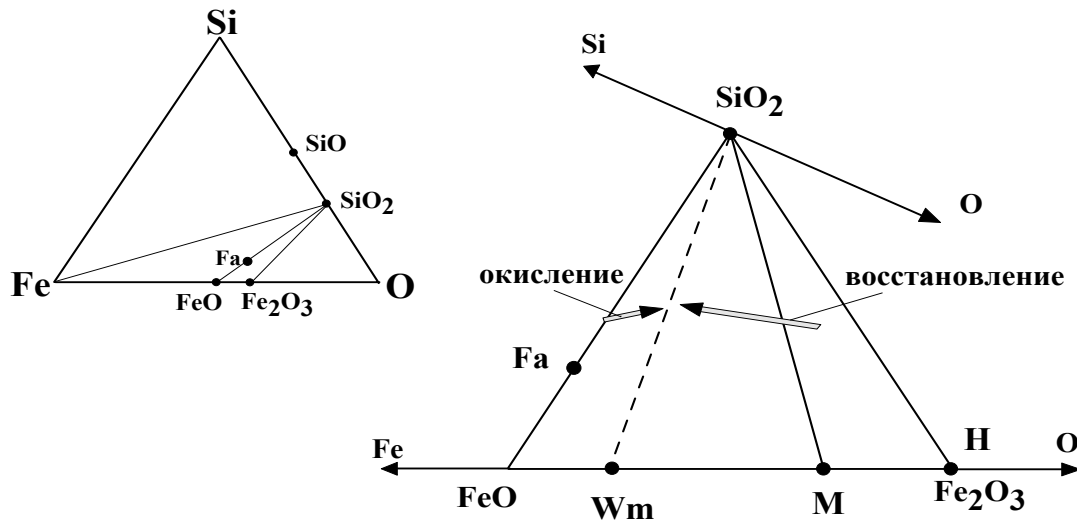


Рис. 2. Влияние процессов испарения на редокс состояние расплавов в системе SiO₂-FeO-Fe₂O₃. Fa - фаялит, W_m - вюститовый состав, испаряющийся при данной температуре конгруэнтно, M - магнетит, H - гематит. Стрелками показано направление изменения состава и редокс состояния расплавов вследствие их испарения. Штриховая линия – предполагаемое положение составов расплавов в системе SiO₂-FeO-Fe₂O₃, которые испаряются конгруэнтно.

Заключение. В оксидных расплавах систем Fe-O и SiO₂-FeO-Fe₂O₃, содержащих разновалентные ионы железа, при снижении давления в условиях высоких температур неизбежно протекают редокс реакции вследствие инконгруэнтного характера испарения расплавов. Это свойства железосодержащих систем представляются особенно важным для понимания редокс состояния расплавов, образующихся в импактном процессе при плавлении и испарении корового вещества [5]. Адиабатическая декомпрессия высокотемпературных расплавов, образующихся в импактном процессе, должна сопровождаться их восстановлением (снижением Fe³⁺/Fe²⁺) по сравнению с исходным материалом мишени. Одним из главных условий протекания реакций восстановления с участием ионов железа является достижение на определенной стадии разгрузки высоких температур, характерных для образования импактных бомб и тектитов (>1700-2000 °C), которые обеспечивают полное плавление, а также частичное испарение вещества. Чем выше температура, тем сильнее проявляется эффект декомпрессионного восстановления. Аномально низкие соотношения Fe³⁺/Fe²⁺ в тектитах, по-видимому, являются результатом декомпрессионного восстановления наиболее высокотемпературных импактных расплавов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 05-05-64391) и ОНЗ РАН (проект 7.2, 2006).

Литература

1. Кадик А.А., Луканин О.А., Жаркова Е.В., Фельдман В.И. Режим кислорода и водорода (воды) при формировании тектитов // Геохимия, 2003. № 9. СС. 950-967.
2. Lukanin O.A., Kadik A.A. Possible reasons of low Fe³⁺/Fe²⁺ ratios in tektites in comparison with that of initial target matter involved in the impact process // In: CD Vernadsky Institute – Brown University Microsymposium 38. October 27-29. 2003. Moscow. Russia.
3. Lukanin O.A., Kadik A.A. Ferric iron reduction during tektites formation: possible influence of the impact processes on the redox conditions of Early Earth // 32-nd IGC Florence 2004 – Scientific session: Abstracts. Pt. 2.
4. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений // М.: Металлургия. 1969. 576с.
5. Луканин О.А., Кадик А.А. Декомпрессионный механизм восстановления окисного железа тектитовых расплавов при их формировании в импактном процессе // Геохимия. 2006. (в печати).

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/planet-10.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна