ЭФФЕКТ ДАВЛЕНИЯ НА СООТНОШЕНИЕ Fe^{3+}/Fe^{2+} В БАЗАЛЬТОВОМ РАСПЛАВЕ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

О.А.Луканин, В.С. Русаков*, А.А. Котельникова *, А.А.Кадик
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва
*Московский государственный университет, физический факультет, Москва

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 99-05-65479)
Вестник ОГГГГН РАН № 5 (15)'2000 т.1
URL: *http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/magm18*

Методом мессбауэровской спектроскопии были определены степень окисленности и структурное состояние атомов железа в стеклах, полученных в результате закалки природных базальтовых расплавов в условиях высоких гидростатических давлений (P=0.16 - 5 кбар, T=1250 - 1350°C). Опыты проводились на установке типа газовая бомба, в которой аргон служил средой передающей давление. Образцы базальтового расплава с различными исходными отношениями $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ = 0,8 - 0,12 находились в герметичных платиновых капсулах и выдерживались при заданных параметрах от 11 до130 мин. Обработка и анализ мессбауэровских спектров проводились путем восстановления двух независимых функций распределения параметров сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe - изомерных сдвигов и квадрупольных смещений ε.

В коротких опытах при постоянной температуре (11-20 мин) повышение давления до 5 кбар не вызывает заметного изменения степени окисленности железа в расплаве. Отношение $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ в стеклах после опытов в пределах погрешности соответствуют значениям $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ исходного базальтового расплава. Вместе с тем показано, что в более длительных опытах продолжительностью до 120 -130 мин с исходным окисленным базальтом ($Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ = 0.8) при давлении 5 кбар около 30% Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+}. В этих восстановленных образцах методом FTIR-спектроскопии обнаружены существенно повышенные содержания H_2O (0.5-0.7 вес.%) по сравнению с исходным стеклом и стеклами после коротких опытов (0.05-0.15 вес.% H_2O). На основании этого предполагается, что главной причиной частичного восстановления Fe^{3+} в более длительных экспериментах является проникновение водорода в расплав через стенки капсулы из окружающей газовой среды в процессе опыта. Полученные данные дают основание подвергнуть сомнению существование сильного восстановительного эффекта при увеличении давления до 5-10 кбар с понижением Fe^{3+}/Fe^{2+} в синтетических и природных силикатных расплавах, обнаруженный ранее в экспериментах главным образом на установках высокого давления типа цилиндр-поршень [1-5].

Исследование мессбауэровских спектров экспериментальных образцов с одинаковой степенью окисленности железа показывает, что изменение давления в диапазоне до 5 кбар не оказывает заметного влияния на структурное положение Fe^{3+} и Fe^{2+} в базальтовом расплаве. Во всех образцах для каждого из ионов железа наблюдается мономодальное распределение величины изомерного сдвига, т.е. наблюдается квазинепрерывное распределение длин связей Fe - O в ближней координационной сфере. Таким образом, в структуре стекла (расплава) для каждого из ионов железа нет двух (или более) предпочтительных структурных позиций, которые можно было бы строго отнести к тетраэдрической и/или октаэдрической координации. Очевидно, можно говорить лишь о некотором эффективном координационном числе (э.к.ч.) для каждого из них. Для Fe^{3+} э.к.ч. находиться в интервале значений между 5 и 6. Для окисленных образцов с соотношением ($Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ = 0,8 э.к.ч. Fe^{3+} близко к 5. С уменьшением доли Fe^{3+} эффективное координационной число Fe^{3+} увеличивается и при ($Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ ≈ 0,5 приближается к 6 (искаженный октаэдр). Для Fe^{2+} э.к.ч. находится в интервале значений между 4 и 5.

1. Борисов А.А., Кадик А.А., Луканин О.А., Храмов Д.А., Слуцкий А.Б. Влияние давления на соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} и структурное положение железа в базальтовом расплаве. Геохимия. № 10, с. 1395-1405, 1985
2. Mysen B.O., Virgo D. Influence of pressure, temperature and bulk composition on melt structures in the system $NaAlSiO_2O_6$-$NaFe^{3+}Si_2O_6$. Am.J.Sci., v.278, p.1307-1322, 1978.
3. Mysen B.O., Virgo D. Effect of pressure on the structure of iron-bearing silicate melts. Carnegie Inst. Washington Year Book 82, p.321-325, 1983.
4. Mysen B.O., Virgo D. Iron-bearing silicate melts: relations between pressure and redox equilibria. Phys. Chem. Minerals., v.12, p.191-200, 1985.
5. Mysen B.O. Relations between structure, redox equilibria of iron, and properties of magmatic liquids. In "Physical chemistry of magmas. Advances in Physical Geochemistry. Vol. 9 (ed. L.Perchuk and I.Kushiro)" p.41-98 N.Y. 1991.