

**ВЛИЯНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ПЛАНЕТАРНОГО ВЕЩЕСТВА НА РЕЖИМ ЛЕТУЧИХ
И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ РАННЕЙ МАНТИИ
ЗЕМЛИ.**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

(КРАТКИЙ ОТЧЕТ ЗА 2007-2009 гг)

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, д-р хим. наук, зав.лаб.	А.А. Кадик (Введение, разделы)
Исполнители темы	
Вед.науч.сотр., д-р геол. мин. наук.	О.А. Луканин (разделы)
Ст.науч.сотр., к-т геол.-мин.наук	В.Ф.Дернов-Пегарев
Ст.науч.сотр., к-т геол.-мин.наук	Е.В.Жаркова
Ст.науч.сотр., к-т геол.-мин.наук	Н.А.Куровская
Науч.сотр., к-т физ.-мат.наук	Е.Б.Крюкова
Науч.сотр., к-т физ.-мат.наук	В.В.Колташев
Науч.сотр.	Ю.А.Игнатьев
Науч.сотр.	Т.И.Цехоня
Инжен. исследов.	А.А.Каргальцев
Вед.технолог	Л.Ф.Павлова
Слесарь-механик	Э.В.Адвокатов

Аннотация

Исследования посвящены процессам дегазации ранней мантии Земли, равновесной с металлической фазой, при плавлении и импактных воздействиях.

Задачей экспериментальных и теоретических исследований является выяснение роли крупномасштабных процессов плавления ранней восстановленной мантии, содержащей металлическую фазу железа, в образовании соединений азота с водородом и углеродом и их переноса из глубин мантии к поверхности Земли, изменение условий магматической транспортировки летучих соединений H–C–N–O в геологическом времени по мере эволюции окислительно-восстановительного состояния планетарного вещества; оценка влияния импактного плавления и испарения на поведение кислорода и окислительно-восстановительное состояние силикатного вещества Земли; влияние летучести кислорода на структурное и валентное состояние железа в импактных расплавах; оценка роли магматических флюидов в перераспределении летучих, петрогенных и редких элементов.

Методы исследований включают:

а) экспериментальные исследования с использованием установок высокого давления твердого сжатия (анвильного типа при 4 ГПа, цилиндр-поршень при 1.5 ГПа) с созданием заданной летучести водорода в изучаемой системе;

б) определение содержания азота в продуктах экспериментов с использованием микрозонда;

в) спектроскопические методы: ИК и Раман спектроскопия для определения форм нахождения летучих компонентов (ОН⁻, H₂O, H₂, N₂, N-H) в стекле;

г) определение содержаний водорода (H₂O) по отношению ¹H⁺/³⁰Si⁺ в водород- и углеродсодержащих стеклах с использованием ионного микрозонда;

д) Мессбауэровская спектроскопия для определения валентного и структурного состояния атомов железа в стеклах

В процессе исследования получены следующие результаты.

Главными факторами, которые контролируют перенос летучих компонентов из недр к поверхности планеты, являются растворимость летучих соединений в магмах и окислительно-восстановительное состояние их мантийного источника.

Экспериментальные исследования, которые проводились с использованием техники высоких давлений, были направлены на выяснение роли процессов плавления ранней мантии Земли, содержащей металлическую фазу железа, в формировании ее газового режима. В серии экспериментов в системах ферробазальтовый расплав + расплавленная металлическая фаза (Fe + 0.1–8 % Si) + C + H + N при 4 ГПа, 1550–1600 °С при низких значениях летучести кислорода (fO₂) были установлены формы растворения водорода (H₂O, ОН⁻, H₂, СН₄), углерода (СО₂, СО₃²⁻, СН₄, SiC, С) и азота (NH₃, NH₄⁺, N₂) в силикатных расплавах. Эксперименты приводят к заключению, что режим fO₂, который создавался при глобальной химической дифференциации планеты во время формирования металлического ядра и плавлении силикатной мантии имеет ключевое значение при оценках состава газов (H₂O, H₂, СН₄, NH₃), которые извлекались из восстановленной мантии и поступали на поверхность Земли. Их состав принципиально отличается от тех, которые характерны для продуктов магматической дегазации современной мантии с преобладанием в них H₂O и СО₂.

Экспериментальными исследованиями обнаружено существенное влияние углерода и водорода, растворенных в восстановленных расплавах на понижение коэффициентов распределения Ni, Co, P между восстановленным расплавом и равновесной металлической фазой железа.

Установленные свойства восстановленных расплавов позволяют предполагать, что эволюция режима кислорода при многостадийном формировании металлического ядра Земли сопровождалась принципиальным изменением характера магматического переноса летучих соединений углерода, водорода и азота из недр планеты к ее поверхности.

На основании анализа окислительно-восстановительных реакций в системах (Fe–O, SiO₂– FeO–Fe₂O₃) и данных по влиянию температуры, парциального давления кислорода, и общего давления на Fe³⁺/Fe²⁺ в силикатных расплавах оценен режим кислорода при импактном плавлении и испарении силикатного вещества мантии. Показано, что бомбардировка планет, с относительно окисленной корой, содержащей часть железа в окисной форме, будет сопровождаться с одной стороны образованием более восстановленного остаточного вещества твердой оболочки, а с другой поступлением в первичную атмосферу летучих компонентов, обогащенных восстановленными компонентами.

Полученная фундаментальная научная информация публиковалась в изданиях РАН, зарубежных журналах, докладывалась на российских и международных научных конференциях и семинарах.

Рейтинг цитирования публикаций свидетельствует о высокой степени внедрения полученной научной информации.

Полученные результаты экспериментальных и теоретических исследований могут быть использованы геохимиками, геофизиками и космохимиками при выяснении условий дегазации Земли, формировании химического состава ранней атмосферы планеты и геохимических условий возникновения и существования жизни на Земле. Результаты исследований могут быть также использованы при изучении условий образования атмосфер планет солнечной системы на основании данных космохимических экспериментов.

Содержание

Введение: состояние проблемы	7
1 Формирование соединений углерода, водорода и азота в восстановленных магматических расплавах, равновесных с жидкой металлической фазой Fe-Si-Ni-Co-C: приложение к химической дифференциации ранней мантии Земли	9
1.1 Проблема	9
1.2 Влияние аккреции металлической фазы и эволюции ядра на окислительно-восстановительное состояние мантии Земли	9
1.3 Экспериментальные исследования растворимости углерода, водорода и азота в восстановленных силикатных расплавах при высоких давлениях	11
1.3.1 <i>Экспериментальные и аналитические исследования</i>	11
1.3.2 <i>Результаты экспериментов</i>	14
1.3.3 <i>Анализ с помощью электронного микроскопа</i>	16
1.4 Образование N-H-O и C-H-O комплексов в расплавах согласно спектральным данным	18
1.4.1 <i>Исследования КР спектров образцов</i>	18
1.4.2 <i>Исследования ИК спектров образцов</i>	20
1.5 Влияние fO ₂ на растворимость летучих соединений водорода, углерода и азота в восстановленных магмах	21
1.6 Магматический перенос соединений водорода, углерода и азота в условиях многостадийной эволюции металлического ядра Земли	22
2 Влияние растворенных форм С и Н в восстановленных расплавах на фракционирование Fe, Co, Ni, Si, P, W при равновесии с жидкой металлической фазой	23
3. Влияние импактного плавления и испарения на окислительно-восстановительное состояние силикатного вещества Земли	
3.1. Проблема.	25
3.2. Валентное и структурное состояния атомов железа в природных силикатных стеклах ударного происхождения	25
3.2.1. <i>Степень окисленности железа в импактных и вулканических стеклах</i>	27
3.2.2. <i>Координация ионов железа в природных стеклах</i>	27
3.2.3. <i>Краткие выводы</i>	30
3.3. Экспериментальное исследование влияния летучести кислорода на валентное и структурное состояние железа в кислых алюмосиликатных расплавах импактного и вулканического происхождения	30
3.4. Термодинамическое исследование высокотемпературного испарения многокомпонентных оксидных систем	33
3.4.1. <i>Испарения оксидных соединений системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ в различных окислительно-восстановительных условиях</i>	33
3.4.2. <i>Исследование кинетики испарения составов системы CaO-MgO-Al₂O₃-FeO-SiO₂</i>	35
3.5. Декомпрессионный механизм восстановления окисного железа при формировании тектитовых расплавов в импактном процессе	38
3.6. Поведение воды в импактном процессе	39
3.6.1. Вариации содержаний воды в стеклах импактного	

происхождения	39
3.6.2. Возможные масштабы вторичной гидратации стекол тектитов и импактитов в земных условиях.	41
3.6.3. <i>Модель поведения воды в импактном процессе</i>	42
4. Роль магматических флюидов в перераспределении летучих, рудных и редких элементов в литосфере	
4.1. Проблема.	43
4.2. Поведение рудных элементов Pb и Zn при дегазации гранитных магм	43
4.2.1. Модель совместного поведения H ₂ O, Cl, а также Pb и Zn при дегазации гранитных магм.	43
4.2.2. Декомпрессионная дегазация	45
4.2.3. Кристаллизационная дегазация	47
4.2.3. Основные выводы	49
4.3. РЗЭ в магматогенных флюидах, образующихся при подъеме гранитных расплавов к поверхности Земли	50
4.3.1. Модель поведения РЗЭ при дегазации	50
4.3.2. Изменение концентрации и спектра РЗЭ в магматических флюидах	51
4.3.3. Причина аномального поведения Eu при дегазации магм	52
4.3.4. Некоторые геохимические следствия.	54
4.3.5. Основные выводы	54
5. Заключение	46

Обозначения и сокращения

fO_2 - летучесть кислорода

$\lg fO_2$ - логарифм летучести кислорода

IW - буферное равновесие железо–вюстит

FMQ - буферное равновесие фаялит–магнетит–кварц

NNO - буферное равновесие Ni-NiO

$\Delta \lg fO_2(IW)$ - логарифм летучести кислорода относительно буферного равновесия IW

$\Delta \lg fO_2(FMQ)$ - логарифм летучести кислорода относительно буферного равновесия FMQ

ИК спектроскопия - инфракрасная спектроскопия

КР спектроскопия - спектроскопия комбинационного рассеяния

fH_2 - летучесть водорода

fH_2O - летучесть воды

$D_{met/sil}$ – коэффициент фракционирования химических элементов в системе металл-силикат

РЗЭ – редкоземельные элементы

$C(Cl)^m$ – концентрация хлора в силикатном расплаве

$C(Cl)^v$ – концентрация хлора в водном флюиде

$D(Cl)^{v/m}$ – коэффициент распределения хлора между флюидом и силикатным расплавом

$D(Me)^{v/m}$ - коэффициент распределения металла между флюидом и силикатным расплавом

$D(Zn)^{s/m}$, $D(Pb)^{s/m}$, $D(REE)^{v/m}$ - цинка, свинца и редкоземельных элементов между флюидом и силикатным расплавом

$D(Zn)_{lq/aq}$ - коэффициент распределения цинка между хлоридной жидкостью и водно-хлоридным флюидом

Введение

В теориях формирования Земли состав газов, извлеченных первичными планетарными магмами, связывают с крупномасштабным плавлением ранней мантии, которое происходило в присутствии металлической фазы Fe [Walter et al., 2000; Wetherill, 1990]. Расплавленные металлическая фаза Fe и силикатное вещество были подвержены гравитационной миграции, что оказало влияние на формирование металлического ядра планеты. Одновременно в зонах крупномасштабного плавления ранней Земли должно было происходить и формирование летучих соединений, состав которых определялся взаимодействием водорода и углерода с силикатными и металлическими расплавами, – процесс, во многом остающийся не ясным.

Химическая дифференциация Земли тесным образом связана с перераспределением кислорода в недрах планеты в результате формирования металлического ядра, глубинной дегазации, плавления, субдукционных процессов и восходящих движений мантийного вещества в виде плюмов. Эти процессы находят свое прямое отражение в окислительно-восстановительном состоянии глубинного вещества, мерой которого может служить летучесть кислорода (fO_2) в минеральных реакциях. Поведение кислорода в значительной степени связано с окислительно-восстановительными реакциями, в которых принимает участие железо (Fe^{3+} , Fe^{2+} и Fe^0) – доминирующий элемент переменной валентности Земли. Другой важной системой кислородного обмена являются C–O–H флюиды мантии, которые воздействуют на ее вещество в кристаллическом или расплавленном состоянии.

Современные литосферные и астеносферные слои верхней мантии в основном умеренно окислены. Свойственные им значения fO_2 находится выше условий равновесия с металлической фазой. С другой стороны, есть основания для предположений о восстановленном характере мантии Земли на ранних этапах ее формирования, который определяется химическим равновесием с металлической фазой. Следует предполагать, что глобальные изменения fO_2 в геологическом времени и пространстве с высокими значениями в верхних оболочках Земли являются результатом комплекса химических и физических процессов в недрах планеты [Кадик, 2003; 2006; Arculus and Delano, 1987; Ballhaus and Frost, 1994; Galimov, 2005; Kadik, 1997; O'Neill, 1991; Ryabchikov, 2003], включая многостадийное формирование ядра Земли [Galimov, 2005].

В рамках представлений о многостадийном характере эволюции металлического ядра Земли раннее плавление мантии в присутствии металлической фазы (Fe–Si) приводило к образованию восстановленных расплавов, главными летучими соединениями которых являлись CH_4 и H_2 с подчиненными количествами окисленных форм водорода (OH , H_2O), а также азота в форме NH_3 и частично N_2 .

На второй стадии формирования ядра, когда оно вступило в химическое взаимодействие с силикатной мантией, глобальное повышение химического потенциала кислорода в теле планеты привело к формированию в расплавах окисленных фаз C и H (H_2O , CO_2). С этой стадией эволюции мантии связывается изменение составов газов высокотемпературного вулканизма в сторону увеличения в них содержания H_2O и CO_2 с подчиненными количествами CH_4 и H_2 . Растворимость азота резко понижается ввиду преобладания молекулярного механизма вхождения в расплав (N_2)

Многие стороны физико-химических процессов ранней восстановленной мантии, протекающие в присутствии металлической фазы, остаются малоизученными и дискуссионными [Кадик и др., 2006; Holloway and Jakobsson, 1986; Kadik et al., 2003; Taylor and Green, 1987]. К ним относятся формирование летучих соединений углерода, кислорода, водорода и поведение сидерофильных элементов в процессах раннего плавления мантии, когда расплавленная металлическая фаза Fe и расплавленное силикатное вещество были подвержены гравитационной миграции. Пропорции восстановленных (CH_4 , H_2 , CO) и окисленных (H_2O , CO_2) форм водорода и углерода, поступавших в верхние слои Земли при ранней вулканической активности, остаются предметом дискуссии [Галимов, 2001; Кадик

и Луканин, 1985; Кадик, 2003; Holloway and Jakobsson, 1986; Kadik, 1997; Kadik, et al., 2004; Kasting, et al., 1993]. Решение этого вопроса имеет принципиальное значение для выяснения геохимических условий предбиологической эволюции органического вещества и возникновения жизни на поверхности Земли. Согласно представлениям [Галимов, 2001] они должны характеризоваться восстановленным характером атмосферы и высокой концентрацией в ней CH_4 .

Высокоскоростные ударные процессы являются другим важным фактором, оказывающим влияние на режим летучих компонентов и окислительно-восстановительное состояние ранней Земли. Они приводят к плавлению и испарению больших объемов пород у поверхности, вызывая существенную химическую дифференциацию планетарного вещества [Яковлев и др. 1992; 2000; и др.]. Наблюдаемые уже в более позднее время импактные явления, приводящие к образованию тектитов и других продуктов плавления земной коры, могут быть природной моделью тех процессов, которые происходили на ранних этапах формирования Земли под воздействием крупных ударных событий. Восстановленный характер тектитов позволяет предполагать, что они приводили к образованию силикатного материала, спецификой которого были низкие значения $f\text{O}_2$ и низкие концентрации H_2O [Кадик и др., 2003]. Изучение окислительно-восстановительных реакций и поведения летучих при образовании тектитов и импактитов, которое пока находится в начальной стадии развития, даст возможность более обосновано оценить вклад импактных явлений на состав и окислительно-восстановительное состояние верхних оболочек ранней Земли.

Конкретными задачами темы являются:

а) выяснение особенностей растворения летучих соединений водорода, углерода и азота в восстановленных магматических расплавах, равновесных с расплавленной металлической фазой железа, выяснение влияния летучести кислорода на пропорции окисленных (H_2O , CO_2 , OH^- , CO_3^{2-}) и восстановленных (H_2 , CH_4 H-Si, S-C, Si-H, N-H, N-Si Me-C) форм водорода, углерода и азота в магматических расплавах;

б) оценка влияния растворенных форм водорода и углерода на фракционирование кремния, никеля, кобальта и фосфора между силикатной жидкостью и расплавленной металлической фазой;

в) влияние импактного плавления и испарения на окислительно-восстановительное состояние силикатного вещества Земли; влияние летучести кислорода на структурное и валентное состояние железа в магматических и импактных расплавах;

г) роль магматических флюидов в перераспределении летучих, петрогенных и редких элементов в литосфере.

1. Формирование соединений водорода, углерода и азота в восстановленных магматических расплавах, равновесных с жидкой металлической фазой.

Приложение к химической дифференциации ранней мантии Земли

1.1 Проблема

Дегазация материала аккреции в результате импактных процессов, существенного разогрева и плавления глубинного вещества с образованием магматического океана рассматривается в качестве главных причины переноса летучих компонентов в недрах планеты и формирования ранней атмосферы Земли (Abe, 1993; Sasaki, 1990). Пропорции восстановленных (CH_4 , H_2 , CO) и окисленных (H_2O , CO_2) форм соединений водорода и углерода, поступавших в верхние слои Земли при ранней вулканической активности, остаются предметом дискуссии. Между тем выяснение особенностей магматического переноса летучих компонентов планеты в условиях сегрегации металлической фазы Земли и эволюции металлического ядра имеет исключительное значение для выяснения источников газовых компонентов водорода, углерода и азота, которые, как предполагается, могли внести вклад в формирование ранней восстановленной атмосферы планеты. С высокой концентрацией в ней CH_4 связывают условия предбиологической эволюции органического вещества, которая привела к возникновению жизни на поверхности Земли [Галимов, 2001].

1.2 Влияние аккреции металлической фазы и эволюции ядра на окислительно-восстановительное состояние мантии Земли

Особенности газового режима ранней Земли, содержание в продуктах ее плавления летучих соединений водорода, углерода и азота тесным образом связаны с окислительно-восстановительным состоянием планетарного вещества и его эволюции в процессе от химической дифференциации мантии и условий формирования металлического ядра Земли.

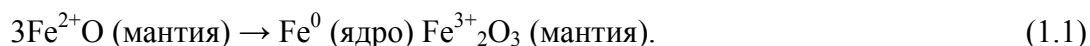
Применение методов фазового равновесия для измерения летучести кислорода ($f\text{O}_2$) свидетельствует о том, что современные литосферные и астеносферные слои верхней мантии в основном умеренно окислены. Свойственные им значения $f\text{O}_2$ находятся выше условий равновесия с металлической фазой Fe. Активность компонентов, содержащих окисленное Fe (Fe^{3+}) в минералах верхней мантии соответствует значениям $f\text{O}_2$, которые определяют преобладание CO_2 и H_2O в составе глубинных флюидов и устойчивость карбонатных фаз.

С другой стороны, есть основания предполагать о существовании восстановленного характера мантии Земли на ранних этапах ее формирования, который определяется химическим равновесием с металлической фазой Fe и металлическим ядром [Рябчиков, 1986; Arculus, 1985; Ballhaus, 1993; Galimov, 2005; Kadik, 1997; Kasting, et al., 1993; Taylor and Green, 1987]. Если принять средний состав оливина верхней мантии равным Fo_{91} , то $f\text{O}_2$ должно было быть, по крайней мере, на две логарифмических единицы ниже, чем $f\text{O}_2$ буферного равновесия железо-вюстит (IW) или, по крайней мере, на шесть логарифмических единиц ниже, чем $f\text{O}_2$ литосферных и астеносферных слоев современной верхней мантии, определяемых буферным равновесием фаялит-магнетит-кварц (FMQ). При таком окислительно-восстановительном состоянии планетарного вещества преобладающими летучими компонентами должны быть CH_4 и H_2 в равновесии со свободным углеродом (графит, алмаз). Возможно, что ранняя мантия характеризовалась более низкими значениями $f\text{O}_2$, чем это определяется равновесием Fe с оливином состава Fo_{91} . Согласно модели М.Жавуа [Javoy, 1995; 1997; 1998], основанной на участии энстатитовых хондритов в формировании Земли, ранняя мантия могла бы быть весьма восстановленной со значениями $\lg f\text{O}_2$ на 3–5 единиц ниже буферного равновесия IW

($\Delta f_{\text{O}_2}(\text{IW})$). В этих условиях мантия не могла содержать воду. Ее преобладающими летучими соединениями должны были быть восстановленные формы водорода и углерода, а также свободный углерод.

Причины, которые привели к окислению первоначального вещества мантии и смене состава флюидов, во многом остаются предметом дискуссии. Возможно, что повышение f_{O_2} мантии Земли происходило постепенно, начиная с раннего Архея, в результате диссипации водорода, либо в результате процессов рециклинга [Ballhaus, 1993; Kadik, 1997; Wood, et al., 1990], либо в результате добавления на последних этапах аккреции окисленного материала углистых хондритов [Javoy, 1995; 1997; Wanke, 1981]. В последние годы рядом исследователей развивается представление о высвобождении кислорода при взаимодействии мантии с металлическим ядром, которое могло привести к повышению f_{O_2} мантии [Allegre, et al., 1995; Galimov, 2005; Javoy, 1995].

Согласно теоретическим представлениям [Galimov, 2005] на первых этапах формирования металлического ядра Земли химические равновесия в мантии осуществлялись при низких значениях f_{O_2} . После формирования большей части ядра (около 95 %) в течение первых 100 млн лет жизни Земли оно продолжало медленно расти, но уже за счет диспропорционирования FeO мантии согласно реакции:



Вторая стадия продолжалась последующие 150–300 млн лет и при фазовых превращениях мантии, сопряженных с восходящими течениями ее вещества, привела к существенному повышению f_{O_2} в теле планеты до тех значений, которые характерны для современной верхней мантии Земли и продуктов ее глобального плавления – базальтовых магм.

Существенное изменение режима кислорода ранней мантии в процессе сегрегации металлической фазы и эволюции металлического ядра Земли позволяет предполагать изменение состава летучих соединений водорода и углерода, которые транспортировались магмами из недр планеты к ее поверхности.

Физические теории формирования ранней мантии Земли связывают магматический перенос ее восстановленного вещества с процессами крупномасштабного плавления (магматический океан) [Wetherill, 1990]. Это плавление происходило в присутствии металлической фазы железа [Walter, et al., 2000] и в рамках гипотезы [Galimov, 2005] его воздействие на газовый режим Земли имело кратковременный характер. В геологическом времени оно ограничивалось изменением характера взаимодействия металлического ядра с мантией Земли, описываемого реакцией (1.1).

Свойства восстановленных магм, равновесных с Fe и его сплавами, во многом остаются неясными. К ним относятся и особенности растворения в них летучих компонентов. Вместе с тем незначительное количество экспериментальных данных по взаимодействию CH_4 , H_2 , а также элементарного углерода с силикатными расплавами вскрыло важную особенность окислительно-восстановительных реакций в силикатных жидкостях [Безмен и др., 1990; Eggler and Baker, 1982; Holloway and Jakobsson, 1986; Kadik, et al., 2000; 2004; Taylor and Green, 1987]. Она определяется тем, что, при значениях f_{O_2} на один-два порядка ниже буферного равновесия IW устойчивыми компонентами расплавов, наряду с H_2 , CH_4 и связей типа Si–C, являются окисленные формы водорода и углерода (H_2O , OH^- , CO_3^{2-}).

Однако многие особенности растворения углерода и водорода в восстановленных расплавах остаются неясными. К ним относится влияние f_{O_2} на соотношение окисленных (H_2O , OH^- , CO_2 , CO_3^{2-}) и восстановленных (H_2 , CH_4 , SiC, C) соединений H и C в расплавах, которое могло бы определить формирование ранних магматических расплавов с высокой концентрацией CH_4 , H_2 .

Небольшое число экспериментальных данных [Kadik, Litvin, 2007; 2008; Libourel, et al., 2003; Miyazaki et al., 2004; Roskosz, et al., 2006;] позволяет ожидать значительное

влияние fO_2 на растворимость азота в магматических расплавах. Обнаруживается, что при умеренных значениях fO_2 современной мантии, близких к fO_2 буферного равновесия FMQ, растворимость азота в базальтовых расплавах весьма невелика ввиду молекулярного характера его вхождения в структуру силикатной жидкости и составляет доли ppm. При значениях fO_2 ниже буферного равновесия IW растворимость азота резко возрастает и достигает несколько сотен ppm. Это связано со сменой механизма растворения азота, который при низких значениях fO_2 вступает в химическое взаимодействие с кремнекислородными ионами расплавов с формированием нитридных и других ионов.

Природа химического взаимодействия азота с силикатными жидкостями во многом остается малоизученной. Это относится и к случаю, когда взаимодействие азота с компонентами силикатных расплавов происходит в присутствии водорода и углерода – двух главных газообразующих элементов Земли.

Данное исследование посвящено совместному растворению водорода, углерода и азота в силикатных расплавах, равновесных с металлической фазой железа. Они основаны на экспериментальном изучении равновесия железосодержащий расплав + жидкая фаза Fe + H + C и железосодержащий расплав + жидкая фаза Fe + H + C + N при 1.5 ГПа 1400°C и 4 ГПа 1550 °C и $\Delta \lg fO_2(IW)$ от минус 2 до минус 5, где $\Delta \lg fO_2(IW)$ представляют значения fO_2 относительно буферного равновесия IW. Силикатный компонент системы FeO + NaAlSi₃O₈ рассматривается в качестве модельного, восстановление которого с формированием металлической фазы Fe позволит установить особенности окислительно-восстановительных реакций в магматических жидкостях в присутствии H, C и N. Выбор низких значений fO_2 для опытов основан на существующих представлениях о первоначальном окислительно-восстановительном состоянии мантийного вещества в рамках хондритовой и энстатит-хондритовой моделей формирования Земли [Allegre et al., 1995; Javoy, 1995]. Для выяснения механизмов растворения H и C использованы инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) стекол – продуктов закалки восстановленных расплавов.

1.3 Экспериментальные исследования растворимости углерода, водорода и азота в восстановленных силикатных расплавах при высоких давлениях

1.3.1 Экспериментальные и аналитические исследования

Стекло альбитового состава (NaAlSi₃O₈) было приготовлено из реагентов SiO₂, Al₂O₃ и Na₂CO₃. Смесь окислов, взятых в стехиометрической пропорции, отвечающей составу альбита, тонко измельчалась в агатовой ступке со спиртом в течение 3 часов и затем плавилась при 1400°C, 1 атм в токе аргона в тигле из стеклографита в течение 3–4 часов. Закалка образцов проводилась на воздухе со скоростью порядка 100–200°C/мин. Анализировались, по крайней мере, 3 различных фрагмента стекла для проверки на гомогенность. Синтезированное альбитовое стекло измельчалось до размера 20 мкм. К нему добавлялись порошкообразные SiC, Si₃N₄ (1, 2, 3, 5, 7 % вес., соответственно) и FeO (20 % вес.), высушенные при 200°C в течение 24 часов.

Таблица 1.1 - Исходные смеси, использованная в экспериментах (% мас.)

Смесь NaAlSi₃O₈ (альбит) + FeO + Si₃N₄							
опыт	исходная смесь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	Si	N
L5	99%AbFeO+1%Si ₃ N ₄	54.4	15.4	19.8	9.4	0.6	0.4
L6	97%AbFeO+3%Si ₃ N ₄	53.3	15.1	19.4	9.2	1.8	1.2
L7	95%AbFeO+5%Si ₃ N ₄	52.2	14.8	19.0	9.0	3.0	2.0
L8	93%AbFeO+7%Si ₃ N ₄	51.1	14.5	18.6	8.8	4.2	2.8
Смесь NaAlSi₃O₈ (альбит) + FeO +SiC							
опыт	исходная смесь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	Si	C
847	100AbFeO+0SiC	54,98	15,56	20	9,46	0	0
846	95AbFeO+5SiC	52,23	14,78	19,00	8,99	3,50	1,50
848	93AbFeO+7SiC	51,13	14,47	18,60	8,80	4,91	2,09
849	90AbFeO+10SiC	49,48	14,00	18,00	8,51	7,01	2,99

Эксперименты при высоких давлениях проведены на установке anvильного типа при давлении 4 ГПа и 1550–1600 °С и на установке типа цилиндр–поршень при 1.5 ГПа и 1400°С в условиях контролируемой fO_2 [Литвин, 1981; Kadik, et al., 2004]. В установке anvильного типа пространство внутри нагревателя составляет 6 см³ и характеризуется распределением температуры в пределах ± 5 °С и давления в пределах ± 0.1 ГПа. Образец помещался в запаянную Pt капсулу 10 мм в диаметре и 5 мм по высоте. От стенок Pt ампулы образец изолировался вольфрамовой фольгой толщиной 0.05 мм для исключения взаимодействия между железосодержащим расплавом и Pt. Температура измерялась Pt30%Rh/Pt6%Rh термопарой в радиальной позиции с ее положением в центре ячейки ансамбля (между двумя капсулами). Точность измерения температуры составляла ± 5 °С при 1500°С и близко к ± 10 °С при 1600 °С. Давление при высоких температурах калибровалось с использованием кварц-коэситового перехода [Bohlen, Boettcher, 1982]. Точность измерения давления в экспериментах оценивается как ± 0.1 ГПа.

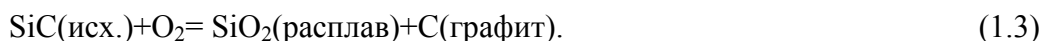
На установке типа цилиндр–поршень [Слущкий, 1962] в качестве среды, передающей давление, использовался флюорит с небольшим коэффициентом внутреннего трения. Температура контролировалась Pt–Pt10Rh термопарой с точностью ± 5 °С, точность измерения давления составляла ± 0.1 ГПа. Образец весом около 200 мг помещался в Pt ампулу диаметром 5 мм, высотой 15 мм и толщиной 0.2 мм. Сверху образца помещался графитовый диск толщиной 0.2 мм. От стенок Pt ампулы образец изолировался вольфрамовой фольгой толщиной 0.05мм для исключения взаимодействия между железосодержащим расплавом и Pt. Продолжительность опытов составляла 120 минут. Закалка продуктов опытов проводилась на воздухе путем отключения электропитания нагревателя с подачей давления в процессе охлаждения для предотвращения разрыва ампулы вследствие декомпрессии. Начальная скорость закалки составляла около 200°С/мин.

Метод буферирования летучести водорода (fH_2), используемый в экспериментах, подробно описан в статье А.А.Кадика и др. [Kadik, et al., 2004]. fH_2 контролировалась ансамблем нагревательного устройства при значениях fO_2 , которые соответствуют буферному равновесию IW. Величины fH_2 в твердом ансамбле установки обуславливаются реакциями следов H₂O с элементами ансамбля. При заданных T, P и fO_2 отношение летучести воды к летучести водорода (fH_2O/fH_2) в O–H–системе вне ампулы приобретает фиксированное значение. Внутри Pt ампулы значения fO_2 контролируются равновесием между графитом, водородом, буферизуемым извне, и компонентами железосодержащего

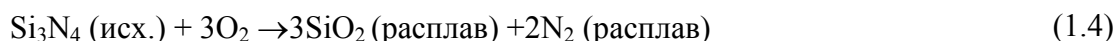
силикатного расплава. Последний восстанавливается с высвобождением O_2 и образованием металлической фазы железа согласно уравнению реакции:



Исходный SiC неустойчив в условиях эксперимента и полностью расходуется согласно уравнению реакции:



Исходный Si_3N_4 также был неустойчив в условиях экспериментов и полностью расходовался согласно реакции:



с последующим участием азота в реакциях с водородом и компонентами силикатного расплава.

Равновесия (1.2–1.4) определяют значения fO_2 в системе во время опытов и включают следующие стадии:

- а) диффузия H_2 в платиновую капсулу из внешнего ансамбля установки;
- б) восстановление FeO расплава с формированием Fe металлической фазы и высвобождением O_2 согласно реакции (1.2);
- в) взаимодействие H , N и O с расплавом, формирование в силикатной жидкости соединений водорода, углерода и азота.

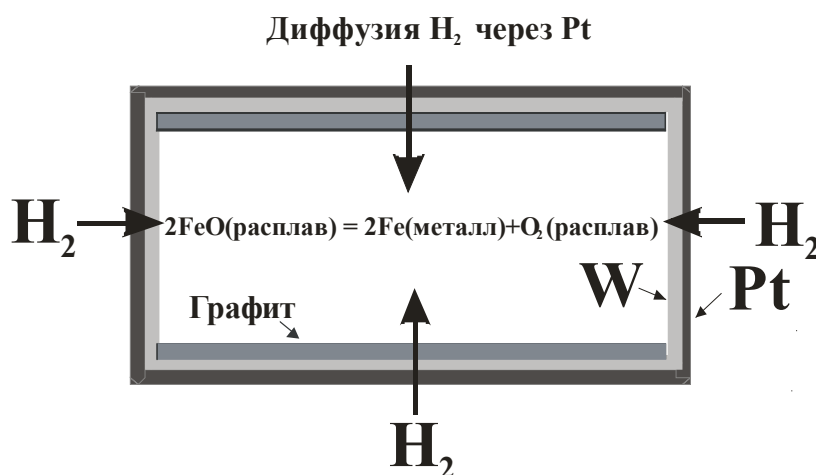


Рисунок 1.1. - Условия экспериментов при низких значениях fO_2

Электронный микрондовый анализ стекла и металлической фазы Fe был проведен в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН с использованием приборов фирмы Самеса (Camebax-microbeam и Cameca SX100).

Измерения спектров КР проводились в конфигурации рассеяния под углом 180° на тройном спектрографе T-64000 (Jobin Yvon), оснащенный CCD приемником, охлаждаемым жидким азотом. Возбуждающее излучение от Spectra Physics Ar^+ -лазера с длиной волны 514.5 нм фокусировалось на поверхности образца через микроскоп с 50-кратным объективом в пятно диаметром 2 мкм, рассеянное излучение собиралось тем же микроскопом. Точность определения положения полос была не хуже 1 см^{-1} .

Для измерения ИК спектров пропускания продуктов закалки были приготовлены тонкие плоскопараллельные пластинки с площадью поперечного сечения от 1 до 200 мм^2 , оптически отполированные с двух сторон. Толщина стекол определялась с точностью до \pm

3 мкм с использованием микрометрических возможностей оптического микроскопа и составляла от 80 до 140 мкм. ИК измерения проводились на вакуумном Фурье-спектрометре «Bruker IFS-113v», совмещенным с оптическим микроскопом «IR Microscope A590», который позволяет фокусировать на различных включениях проходящее через исследуемые образцы излучение в пятно диаметром от 50 до 400 мкм. Глубина вакуума оптической системы составила 500 Па с тем, чтобы исключить паразитное атмосферное поглощение, которое может так или иначе исказить или экранировать узкие и слабоинтенсивные полосы исследуемого образца. Спектры пропускания регистрировались в области частот от 350 до 5000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ и уровнем шума не хуже 0.1%. Накопление и последующее усреднение спектров проводилось по 128 сканам, после чего из полученных результирующих спектров пропускания для каждого типа продукта закалки стекол рассчитывались их спектры поглощения с учетом нормировки на толщину образца.

Экспериментальные значения $fO_2(exp)$ были представлены относительно fO_2 буферного равновесия IW как

$$\Delta \lg fO_2(IW) = \lg fO_2(IW) - \lg fO_2(exp), \quad (5)$$

где $fO_2(IW)$ и $fO_2(exp)$ представляют собой летучести кислорода буферного равновесия IW и летучести кислорода в экспериментах, соответственно. Величины $\Delta \lg fO_2(IW)$ могут быть оценены исходя из содержаний Fe и FeO в металлической фазе и силикатном расплаве соответственно [e.g., Drake et al., 1989]:

$$\Delta \lg fO_2(IW) = 2 \lg(a_{FeO}/a_{Fe}), \quad (6)$$

где a_{FeO} – активности FeO и в железосодержащем силикатном расплаве, a_{Fe} – активность Fe в металлической фазе при условиях экспериментов. Активности могут быть рассчитаны исходя из значений коэффициентов активности (\square и мольной доли компонентов x) согласно зависимости $a = x \cdot \square$. Отсюда следует, что

$$\square \lg fO_2(IW) = 2 \lg(x_{FeO}/x_{Fe}) + 2 \lg(\square_{FeO}/\square_{Fe}). \quad (7)$$

Экспериментальные значения $fO_2(exp)$, как функции температуры и состава расплава, рассчитывались на основании эмпирической зависимости [Арискин А.А. и др., 1992]

$$\lg fO_2(exp) = 2 \lg(X_{FeO}/a_{Fe}) - h/T(K) - \sum dX_i, \quad (8)$$

где h и d – параметры регрессии, X_i – компоненты силикатных расплавов в виде окислов (% мол.). Эмпирическая зависимость (8) основывается на экспериментальных данных по равновесию между фазой железа и силикатными расплавами, как в природных, так и модельных магматических системах.

При оценках $\square \lg fO_2(IW)$ значения $fO_2(IW)$ определены согласно экспериментальным данным O'Neill and Pownceby [1993].

1.3.2. Результаты экспериментов

Продукты опытов представляют собой желтоватые и бесцветные стекла, которые содержат капли Fe размером 30–100 мкм со структурой распада, возникшей при закалке жидкой металлической фазы (рис. 1.2а, б). Капли Fe концентрируются, главным образом, на дне образца. Сферическая форма и дендритовая микроструктура фазы Fe позволяют заключить, что она была жидкой во время экспериментов. В стекле присутствуют также единичные гексагональные кристаллы графита размером 100–300 мкм и графитовые частицы на контакте металлической фазы со стеклом (рис. 2б). Отдельные участки стекла овальной формы размером 100–200 мкм содержат тонкодисперсную графитовую фазу в

количестве около 0.5 % мас. Как и в предыдущих экспериментах [Kadik et al., 2004], их образование связывается с кристаллизацией графита во время заковки расплава. Микроскопические и спектральные исследования не обнаружили в стекле включений С–О–Н флюидной фазы.

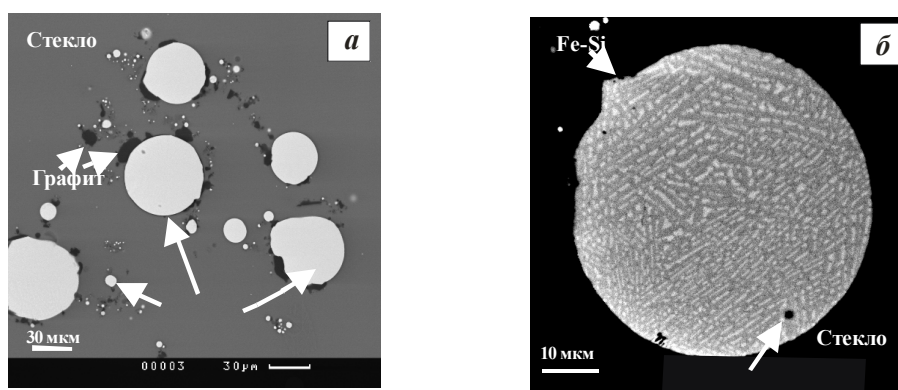


Рисунок 1.2 - Растровая микрофотография в обратных рассеянных электронах продуктов заковки образца после экспериментов при 4 ГПа, 1550 °С и $\log fO_2 = -3.7$: а) стекло с каплями Fe–Si металлической фазой; б) микроструктура капель Fe–Si металлической фазы.

Формирование металлического ядра и сопряженное с ним крупномасштабное плавление силикатной части Земли являются ранними механизмами химической дифференциации мантии, которые должны были бы оказать влияние на окислительно-восстановительное состояние и состав летучих компонентов планетарного вещества. Понимание их природы имеет исключительное значение для выяснения последующих путей эволюции Земли. Это плавление происходило в присутствии металлической фазы железа и, соответственно, при низких значениях fO_2 . Экспериментальные исследования растворимости Н и С в магматических расплавах в области устойчивости металлического Fe вскрыли важную особенность окислительно-восстановительных реакций в силикатных жидкостях, которая не имела достаточного экспериментального подтверждения. Показано, что в области стабильности Fe–Si металлической фазы при давлениях, соответствующих глубинам 100–150 км плавление приводит к формированию силикатных жидкостей, содержащих Н и С как в окисленной (H_2O , OH^- , CO_3^{2-}), так и в восстановленной формах (H_2 , CH_4 , SiC , C), а также азота в форме NH_3 и частично в молекулярной форме. Соотношения между ними находятся в существенной зависимости от fO_2 .

В рамках представлений о многостадийном характере эволюции металлического ядра Земли [Galimiov, 2005] раннее плавление мантии в присутствии металлической фазы приводило к образованию восстановленных расплавов, главными летучими соединениями которых являлись CH_4 , H_2 , NH_3 с подчиненными количествами окисленных форм водорода (OH^- , H_2O), а также азота в молекулярной форме N_2 . На второй стадии формирования ядра, когда оно вступило в химическое взаимодействие с силикатной мантией глобальное повышение химического потенциала кислорода в теле планеты привело к формированию в расплавах окисленных фаз С и Н (H_2O , CO_2). С этой стадией эволюции мантии связывается изменение составов газов высокотемпературного вулканизма в сторону увеличения в них содержания H_2O , CO_2 , N_2 с подчиненными количествами CH_4 и H_2 .

Высокоскоростные ударные процессы являются другим важным фактором, оказывающим влияние на режим летучих и окислительно-восстановительное состояние ранней Земли. Они приводят к плавлению и испарению больших объемов пород у поверхности, вызывая существенную химическую дифференциацию планетарного вещества

Рисунок 2 - Растровая микрофотография в обратных рассеянных электронах продуктов закалки образца после экспериментов при 4 ГПа, 1550 °С и $\Delta \lg fO_2(IW) = -3.7$: а) стекло с каплями Fe–Si металлической фазой; б) микроструктура капель Fe–Si металлической фазы

Продукты экспериментов были исследованы несколькими методами. Они включают электронный микронзондовый анализ образцов для изучения текстуры и состава присутствующих в них фаз; ИК и КР-спектроскопию для характеристики Н- и С-содержащих частиц в стекле; ионный микронзондовый анализ для измерения содержаний водорода (H₂O) в стекле.

1.3.3 Анализ с помощью электронного микронзонда

Результаты анализа стекла и металлической фазы приведены в таблицах 1.2 и 1.3. Главной особенностью химического состава стекла является понижение концентрации FeO от 20 % мас., которая соответствует содержанию FeO в исходном материале, до 1 % мас. при наиболее низких значениях fO_2 . Это отражает восстановление FeO в расплаве с образованием жидкой фазы Fe. На рис. 3 приводятся данные по зависимости концентрации SiO₂ от содержания FeO в стекле. На этом же рисунке демонстрируются содержания SiO₂, рассчитанные исходя из предположения, что восстановленная часть FeO была удалена из силикатной жидкости. Сравнение этих расчетов, основанных на условиях равновесия Fe с железосодержащим расплавом, демонстрирует, что кристаллизация Fe ответственна за изменение химического состава расплава. Однако, при низких значениях fO_2 концентрации SiO₂ более высокие, чем это следует из расчетов. Это объясняется добавлением к силикатной жидкости некоторого количества SiO₂ согласно реакции (1.3 и 1.4).

Таблица 1.2 - Состав продуктов закалки (стекло, металлическая фаза) после экспериментов в системе модельный расплав (FeO–NaAlSi₃O₈) + C+ H при 4 ГПа, 1550 °С и $\Delta \lg fO_2(IW)$ от минус 2 до минус 4

Стекло					
опыт	$\Delta \lg fO_2(IW)$	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O
847	-1.9	59.11	16.97	13.16	10.71
846	-2.1	61.86	17.18	10.68	10.20
849	-3.8	70.57	17.68	1.52	10.16
848	-4.1	71.12	16.65	1.16	11.04
Капли металла					
опыт	$\Delta \lg fO_2(IW)$	Fe		Si	
847	-1.9	98.13		0.03	
846	-2.1	97.03		0.04	
849	-3.8	99.82		0.04	
848	-4.1	99.88		0.01	

Таблица 1.3 - Состав продуктов закалки (стекло, металлическая фаза) после экспериментов в системе модельный расплав (FeO–NaAlSi₃O₈) + N+ C+ H при 4 ГПа, 1550 °С и $\Delta \lg fO_2(IW)$ от минус 2 до минус 4

Стекло						
опыт	$\Delta \lg fO_2(IW)$	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	N
L5	-2.1	9.21	62.17	15.56	8.47	0.36
L6	-2.3	8.58	64.12	15.64	8.74	1.22
L7	-2.9	4.02	68.84	15.57	8.14	1.57
L8	-3.3	2.45	70.45	15.58	8.51	1.86
Капли металла						
опыт	$\Delta \lg fO_2(IW)$	Fe	Si	N		
L8	-3.3	95.38	0.10	4.36		

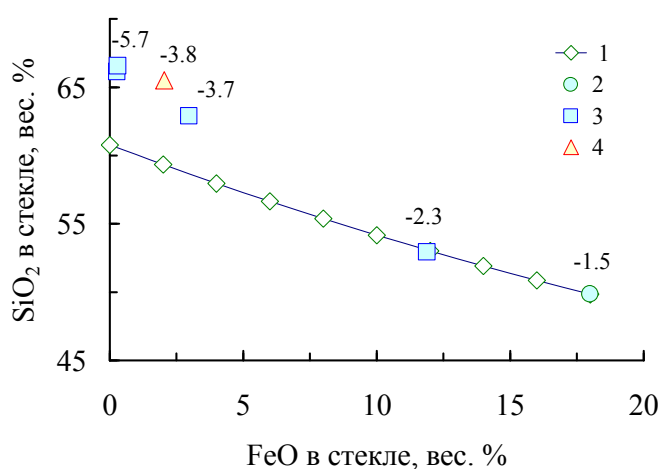


Рис. 1.3 - Содержания SiO₂ в C–H и C–H–N- содержащих расплавах в зависимости от концентрации FeO, которая определяется значениями fO_2 во время экспериментов согласно реакции (2)

Показано: 1 – состав стекла, рассчитанный исходя из предположения, что часть FeO была удалена из расплава при его восстановлении согласно реакции (1.2) без учета количества SiO₂, добавленного к расплаву при окислении SiC и Si₃N₄ согласно реакции (1.3 и 1.4); 2 – начальное содержание FeO в силикатной части исходной смеси; 3 – концентрация FeO и SiO₂ в C–H-содержащих стеклах; 4 – концентрация FeO и SiO₂ в C–H–N-содержащих стеклах. Концентрации SiO₂ в расплавах выше расчетных величин связаны с добавлением к силикатной жидкости SiO₂ при полном окислении SiC и Si₃N₄ исходной смеси для экспериментов согласно реакциям (1.3 и 1.4).

Содержание Fe в W фольге и в Pt капсуле ниже 0.1 % мас., содержание Pt в W и W в Pt также весьма низко (ниже 0.1–1 % мас.). Эти данные свидетельствуют о весьма ограниченном влиянии стенок Pt капсулы и W фольги на извлечение Fe из железосодержащего расплава во время экспериментов.

Анализ глобулей металлической фазы показал, что содержание в них углерода составляет 5–6 % мас.

Концентрация азота в стеклах при $\Delta \lg fO_2(IW) = -3.8$ (образец Fb840), определенная с использованием микрозонда, составила 1.9 % мас.

1.4 Образование N–H–O и C–H–O комплексов в расплавах согласно спектральным данным

Исследования КР и ИК спектров стекол, продуктов закалки расплавов после экспериментов при высоких давлениях, лежат в основе определения характера связей водорода и азота в расплавах и, следовательно, механизмов их совместного растворения в силикатном расплаве как функции fO_2 .

1.4.1 Исследования КР спектров образцов

На рисунке 1.4. приведены КР спектры образцов в области $0-4200\text{ см}^{-1}$. В области $1500-4000\text{ см}^{-1}$ они обнаруживают ряд пиков, которые могут быть приписаны N–H, N–N, C–H, H–H и O–H связям в стекле.

O–H связи. КР спектры при $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2$ и -2.4 содержат широкую и ассиметричную полосу на 3544 см^{-1} и 3570 см^{-1} , соответственно. Положение и форма этой полосы подобна той, которая была найдена для водосодержащих алюмосиликатных стекол [Luth, et al., 1987; Mysen and Virgo, 1986]. Она соответствует колебаниям O–H связей в молекуле H_2O или в OH^- группах в структуре силикатных расплавов. Отмечается уменьшение интенсивности этой полосы с понижением fO_2 . Слабый пик на $1634-1625\text{ см}^{-1}$, наблюдаемый в образцах, соответствует деформационному колебанию молекул H_2O , растворенных в стекле [Dianov, et al., 2005]. При $\Delta \lg fO_2(IW) = -3.9$ полоса, соответствующая колебаниям O–H связей в стекле, отсутствует.

H–H связи. Слабая полоса на 4135 см^{-1} для $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2$ и -3.9 , соответственно принадлежит молекулярному водороду, H_2 , растворенному в стекле [Luth, et al., 1987].

КР спектры в области $2000-3500\text{ см}^{-1}$ характеризуются наличием ряда острых интенсивных пиков, которые, судя по исследованиям КР спектров молекул NH_3 [Touray, et al., 1985] и азотсодержащих стекол [Roskosz, et al., 2006], соответствуют колебаниям связей типа N–H и N–N в структуре силикатных стекол.

N–H связи. Острый интенсивный пик на 3287 см^{-1} для всех значений fO_2 во время экспериментов, как предполагается, может принадлежать молекуле NH_3 в стекле и, возможно, аммониевому катиону NH_4^+ . С понижением fO_2 пропадает широкий пик OH на $3400-3700\text{ см}^{-1}$, растет интенсивность пика 3287 см^{-1} , и появляются новые пики 3315 см^{-1} и 3400 см^{-1} .

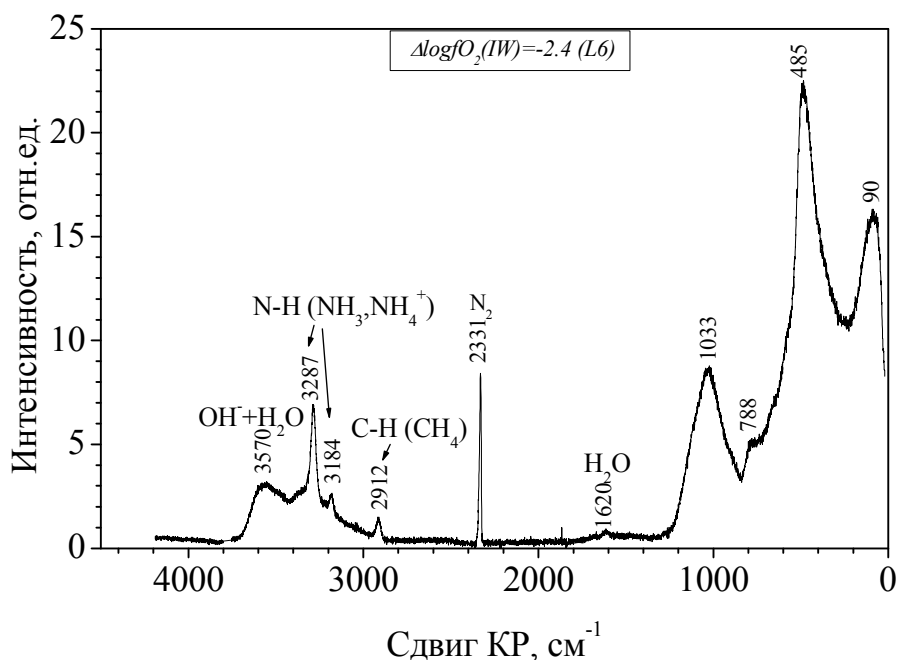


Рисунок 1.4 - Формы нахождения водорода и азота в силикатных расплавах, равновесных с металлической фазой (Fe) при 4 ГПа и 1550°C. Согласно КР спектроскопии стекл – это OH, H₂, H₂O, NH₃, NH₄⁺, N₂

N–N связи. Острый и узкий пик на 2331 см⁻¹ принадлежит молекулярному азоту, N₂, в стекле. При нормальном давлении главное колебание молекулы N₂ соответствует 2331 см⁻¹. Для стекла этот пик колебания N₂ не столь острый и более широкий. Аналогичный острый пик N₂ в стекле после изучения растворимости азота в расплаве состава при 3 ГПа и 1300–1700°C наблюдался в работе [Roskosz et al., 2006].

C–H связи. КР спектроскопия стекл обнаруживает небольшие острые пики на 2914–2915 см⁻¹ для Δ lgfO₂(IW)= -2.2 и -2.4. Они лежат в области колебания C–H связей. Как и в работе [Kadik et al., 2004] предполагается, что они принадлежат молекуле CH₄ растворенной в стекле. Углерод не является компонентом исходной смеси для опытов. Считается, что он является продуктом диффузии некоторого количества углерода от графитового нагревателя через стенки платиновой ампулы во время экспериментов. Полосы частот в области 0–1200 см⁻¹ на 1030–1120 см⁻¹, 784–798 см⁻¹, 490–483 см⁻¹ и 80–93 см⁻¹ соответствуют полосам частот, найденным в алюмосиликатных стеклах алюмосиликатах в областях 900–1200 см⁻¹, 800–850 см⁻¹ и 500–600 см⁻¹ [Mysen, 1998; Neuville, Mysen, 1996]. Полоса на 1030–1120 см⁻¹ интенсивно сдвигается в сторону более низких частот по мере увеличения концентрации азота и уменьшения концентрации FeO в стеклах. Предполагается, что понижение частот пиков в области 1030–1120 см⁻¹ может отражать вхождение азота в структуру расплавов с формированием связи типа N–Si, как это было установлено [Schrimpf and Frischat, 1983] при исследованиях растворимости Si₃N₄ в расплавах состава CaO–Na₂O–SiO₂. Следует отметить, что в стеклах не обнаружены полосы частот, характерные для Si₃N₄ [Muraki, et al., 1977; Wada, et al., 1981], что свидетельствует об отсутствии подобной молекулы в расплаве в условиях наших опытов.

1.4.2 Исследования ИК спектров образцов

ИК спектры N–H-содержащих стекол для образцов L5, L6, L7, L8 в области 4000–1000 см^{-1} приведены на рисунке 1.5. Примечательной особенностью высокочастотной области спектра стекол (выше 3000 см^{-1}) является наличие нескольких полос, которые свидетельствуют о присутствии в них связей типа N–H, OH⁻. Пик на 1630–1615 см^{-1} свидетельствует о присутствии в стеклах молекулярной воды.

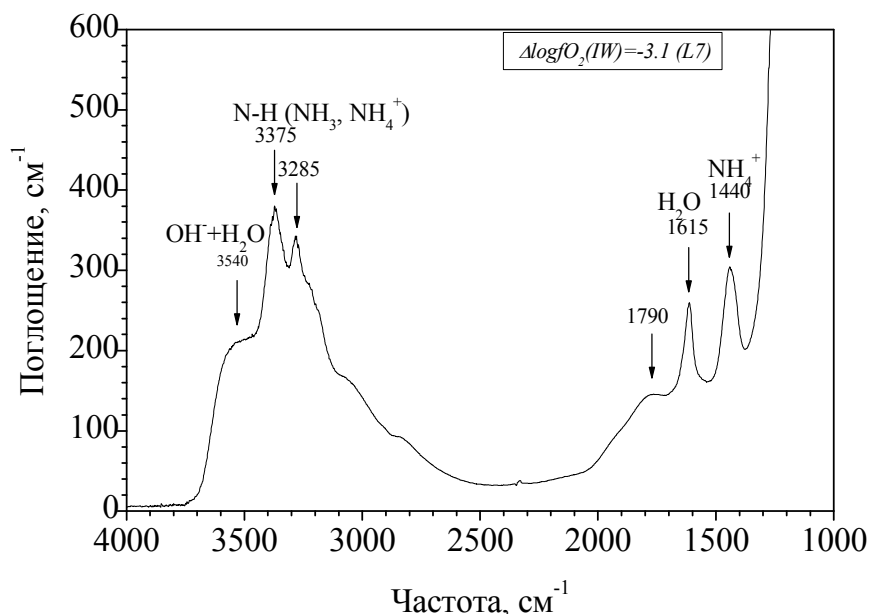


Рисунок 1.5 - Формы нахождения водорода и азота в силикатных расплавах, равновесных с металлической фазой Fe при 4 ГПа и 1550 $^{\circ}$ C. Согласно ИК спектроскопии стекол – это OH⁻, H₂, H₂O, NH₃, NH₄⁺, N₂

O–H связи. Широкая полоса поглощения на 3518 см^{-1} , 3538 см^{-1} и 3543 см^{-1} для $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2$, $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.4$ и $\Delta \lg fO_2 = -3.1$ является результатом валентных колебаний групп OH⁻ и молекул H₂O [Kadik et al., 2004; Newman et al., 1986; Stolper, 1982]. По мере понижения fO_2 в экспериментах интенсивность полосы поглощения уменьшается и при $\Delta \lg fO_2 = -3.9$ она не обнаруживается. Острый пик на 1626–1632 см^{-1} соответствует, как известно, деформационному колебанию молекул H₂O [Dianov, et al., 2005].

N–H связи. Полосы ИК поглощения стекол для $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2$ на 3318 см^{-1} и 3194 см^{-1} , для $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.4$ и -3.1 на 3373 и 3287 см^{-1} , для $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.2$ и $\Delta \lg fO_2 = -3.1$ на 3374 и 3306 см^{-1} и 1430–1440 см^{-1} лежат в области значений волновых чисел, которые характерны для спектров соединений, содержащих N–H связи [Busigny, et al., 2004; France, et al., 1984; Harlov, et al., 2001; Keller and Halford, 1949]. Интенсивный и узкий пик на 3300 см^{-1} обнаруживается в стеклах после растворения Si₃N₄ в расплавах состава CaO–Na₂O–SiO₂ при 1400 $^{\circ}$ C и нормальном давлении [Mulfinger, 1966]. ИК спектроскопия силикатных соединений, которые имеют в своей структуре группу NH₄, например, тобелит [NH₄]Al₂[AlSi₃O₁₀] (OH)₂, обнаруживает полосы поглощения в области 2800–3300 см^{-1} , которые принадлежат деформационным колебаниям молекулы NH₄⁺ [Harlov, et al., 2001]. Им соответствуют пики на 3300 см^{-1} , 3175 см^{-1} , 3035 см^{-1} и 2825 см^{-1} . Частотами собственных колебаний свободной аммониевой молекулы являются 3145 см^{-1} , 3040 см^{-1} , 1680 см^{-1} и 1430 см^{-1} [Nakamoto, 1978]. Предполагается, что в N–H содержащих стеклах – продуктах наших экспериментов полосы поглощения ИК спектров связаны с колебательными движениями как молекулы NH₄⁺, так и NH₃.

1.5 Влияние fO_2 на растворимость летучих соединений водорода, углерода и азота в восстановленных магмах

В серии экспериментов в системе железосодержащий расплав + расплавленная металлическая фаза ($Fe + 0.1\text{--}8\% Si$) + C + H + N, проведенных при 4 ГПа и 1550–1600 °С, в области стабильности Fe–Si металлической фазы, показано, что плавление приводит к формированию силикатных жидкостей, содержащих H и C как в окисленной, так и в восстановленной формах. Соотношения между ними находятся в существенной зависимости от fO_2 . Эти данные позволяют сформулировать представления об особенностях формирования соединений водорода и углерода в силикатных жидкостях в присутствии металлической фазы Fe при давлениях, которые соответствуют глубинам около 150 км. При $\Delta \lg fO_2(IW)$ около минус 2 водород присутствует в расплаве, в основном, как OH^- группа и H_2O . Некоторое количество водорода растворено в молекулярной форме. Углерод растворим в атомарной форме и в незначительных количествах как карбонатный ион CO_3^{2-} , а также как углерод, связанный в расплаве с кремнием (связь типа Si–C). При этом расплавы характеризуются преимущественным растворением водорода по сравнению с углеродом.

При более низких значениях $\Delta \lg fO_2(IW)$ около минус (3–5) в присутствии Fe–Si жидкой фазы с относительно высокой концентрацией кремния (1–8 % мас.) характер растворения водорода и углерода существенно меняется. Растворимость водорода в форме OH^- уменьшается в то время, как его растворимость в виде H_2 увеличивается. Растворимость углерода связана с формированием в расплаве связи C–H, которая соответствует CH_4 . С понижением fO_2 количество растворенного водорода (пересчитанного на воду) уменьшается с 1.6–1.8 % мас. H_2O при $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.3$ до 0.8–1.0 % мас. H_2O при $\Delta \lg fO_2(IW) = -5.7$. В то же время растворимость углерода увеличивается с 0.2 % мас. при $\Delta \lg fO_2(IW) = -2.3$ до около 2 % мас. при $\Delta \lg fO_2(IW) = -5.7$.

Экспериментальные исследования приводят к заключению о существенной зависимости пропорций восстановленных и окисленных форм углерода в первичных расплавах от значений fO_2 восстановленной мантии. В случае значений $\Delta \lg fO_2(IW)$ близких к минус 2, которые соответствуют равновесию Fe с оливинами верхней мантии, окисленные формы водорода являются преобладающими в расплавах, равновесных с металлическим Fe. Если химическая дифференциация ранней мантии происходила при более низких значениях fO_2 , например, при величинах $\Delta \lg fO_2(IW) = -(3\text{--}5)$, которые ожидаются для энстатит-хондритовой модели формирования мантии [Javoy, 1995], то в первичных расплавах наряду с окисленными формами H (в виде группы OH) следует ожидать образования соединений со связью типа C–H (CH_4 и другие молекулы с этой связью). Эти летучие соединения водорода и углерода ассоциируют с формированием жидкой фазы железа, обогащенной кремнием.

Эксперименты обнаруживают существенное влияние fO_2 и водорода на растворимость азота в силикатном расплаве. При низких значениях fO_2 , которые соответствуют равновесию силикатов с металлической фазой железа, растворимость азота в присутствии водорода резко возрастает и достигает значений около 2% мас. При значениях fO_2 , близких к буферному равновесию FMQ, растворимость азота в базальтовых расплавах весьма невелика ввиду молекулярного характера вхождения N_2 в структуру силикатной жидкости и составляет доли ppm [Miyazaki et al., 2004; Libourel, et al., 2003]. Наблюдаемое резкое повышение концентрации азота в силикатных жидкостях связано со сменой механизма растворения азота, который при низких значениях fO_2 вступает в химическое взаимодействие с кремнекислородными ионами расплава и водородом с формированием N–H (NH_3 и др.), как на это указывают ИК и КР спектральные исследования продуктов опытов.

Таким образом, режим fO_2 , при формировании магматического океана имеет принципиальное значение при оценке состава газов, которые будут извлекаться из восстановленного планетарного вещества и поступать на поверхность при высокотемпературной вулканической активности.

1.6 Магматический перенос соединений водорода, углерода и азота в условиях многостадийной эволюции металлического ядра Земли

Установленные свойства восстановленных расплавов позволяют предполагать, что эволюция режима кислорода при многостадийном формировании металлического ядра Земли [Galimov, 2005] сопровождалась принципиальным изменением характера магматического переноса летучих соединений водорода и углерода из недр планеты к ее поверхности. В рамках этих представлений плавление мантии на ранней стадии формирования ядра при низких значениях летучести кислорода приводило к образованию магм, главными соединениями водорода и углерода которых являлись CH_4 , H_2 , с H_2O в подчиненных количествах. Их состав принципиально отличается от тех, которые характерны для продуктов магматической дегазации современной мантии с преобладанием в них H_2O и CO_2 .

Азот является главным летучим элементом земной атмосферы и, таким образом, является весьма важным определением его химической активности при взаимодействии с глубинным веществом мантии для того, чтобы понять процессы, которые контролируют обмен между твердой Землей и атмосферой. [Javoy, 1997; Marty, Dauphas, 2003; Tolstichin, Marty, 1998]. Формирование N–H связей в расплавленном силикатном веществе приводит к существенному увеличению растворимости азота, которая достигает 2 мас.% для $\square lgfO_2(IW) = -(3-4)$. Таким образом, ранние продукты плавления Земли должны характеризоваться более высокими концентрациями азота по сравнению с содержанием азота в базальтах более поздних геологических эпох при значениях fO_2 более высоких, чем fO_2 буферного равновесия IW. В последнем случае растворимость азота в виде молекулы N_2 составляет $n \times 10^{-4}$ % мас. [Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004].

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что глобальное повышение химического потенциала кислорода в теле планеты на заключительной стадии образования ядра при его взаимодействии силикатной мантией явилось причиной существенного изменения форм растворения углерода, водорода и азота в продуктах плавления мантии с последующей дегазацией, в которых стали преобладать H_2O , CO_2 при подчиненных количествах CH_4 , H_2 , NH_3 .

2. Влияние растворенных форм Н и С в восстановленных расплавах на фракционирование Fe, Co, Ni, Si, P, W при равновесии с жидкой металлической фазой

Особенности восстановленных расплавах, определяемые формированием в них структурных связей с участием водорода и углерода, позволяют предполагать влияние их летучих соединений на фракционирование сидерофильных элементов при равновесии металлической фазы с магмами ранней мантии Земли [Jana и Walker 1999; Righter and Drake, 1999]. Для решения этого вопроса проведены эксперименты по определению влияния летучих соединений Н и С на фракционирование Si, Ni, Co, P и W между металлической фазой и силикатным расплавом. Для экспериментального определения коэффициентов фракционирования Ni, Co, P между расплавом и расплавленной металлической фазой использовались две исходные силикатные смеси:

- а) природный ферробазальт с некоторым исходным содержанием Ni, Co, P;
- б) модельный силикатный состав Ab(80%)FeO(20%) с добавлением к нему Ni - 2% мас., Co – 2 % мас., P – 1 % мас.

Продукты экспериментов анализировались методами электронного микрозондового анализа, который был проведен в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН с использованием приборов фирмы Cameca (Camebax-microbeam и Cameca SX100) и ионного микрозонда Cameca IVS 3f (Ярославский филиал ФТИАН). Полученные коэффициенты распределения (Dmet/sil) сидерофильных элементов, фосфора и вольфрама для серии экспериментов с модельным расплавом приведены в таблице 4. Для сравнения в этой же таблице приведены рассчитанные по методу Райтера, Дрейка и Якли [Righter, Drake and Yaxly, 1997] значения коэффициентов распределения этих же элементов в изучаемых системах, но в отсутствии водорода и углерода.

Таблица 2.1 - Коэффициенты фракционирования Fe, Co, Ni, W между Н-С содержащим силикатным расплавом и жидкой фазой Fe, согласно экспериментам в системе модельный силикатный расплав (FeO+NaAlSi₃O₈) + Н + С

Условия эксперимента		Dmet/sil, (эксперимент)					Dmet/sil, согласно Righter, et al. 1997			
Опыт	$\square \lg fO_2(IW)$	Fe	Co	Ni	P	W	Co	Ni	P	W
L1	-2.1	0.44	1.69	2.59	0.42	0.1- 0.4	2.46	3.383	2.217	1.737
L2	-2.7	0.77	2.19		1.11		2.804	3.753	2.811	3.533
L3	-3.2	1.32	2.34	2.54	1.72		3.074	4.034	3.245	3.141
L4	-3.8	1.65	2.65	2.74	1.84		3.366	4.331	3.691	3.782

Эксперименты устанавливают, что влияние летучих соединений Н и С выражается в значительном понижении коэффициентов фракционирования Ni, Co и P между жидкой металлической фазой железа силикатном расплаве при 4 ГПа, 1550 °С и значениях $\square \lg fO_2(IW)$ от минус 2.1 до минус 3.8 единиц. Таким образом растворение Н и С в силикатной жидкости приводит к снижению сидерофильных свойств Co, Ni, P, т.е. к понижению способностей металлической фазы к извлечению этих элементов из силикатного веществ мантии. Влияние температуры, давления, fO_2 и химического состава фаз мантии на сидерофильные свойства элементов лежат в основе понимания их распределения распространенности в мантии после окончания процессов формирования металлического ядра планеты. Проведенные эксперименты ставят вопрос о возможной

существенной роли в этих процессах водород–углерод-содержащих магм. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

3. Влияние импактного плавления и испарения на окислительно-восстановительное состояние силикатного вещества Земли

3.1. Проблема.

Окислительно-восстановительные условия в верхних оболочках формирующихся планет (первичной коры и атмосферы), испытывающих метеоритную бомбардировку, во многом будут зависеть от состава падающих метеоритных тел, а также способности растущего тела планеты удерживать продукты импактных событий (в первую очередь продукты испарения вещества мишени и ударника). Последнее, очевидно, определяется в первую очередь размером планетного тела на данном этапе его эволюции. Тектитовые стекла представляют собой наиболее высокотемпературные продукты гиперскоростных ударных событий на Земле (*Базилевский А.Т. и др. 1983; Engelhardt et al., 1987; Melosh, 1989; Фельдман, 1990; Heinan, 1998, и др.*). Формируясь в результате плавления, частичного испарения и последующей конденсации пород мишени, они могут служить важным геохимическим индикатором дифференциации вещества, вызываемой ударными событиями при формировании и эволюции планетных тел. Образование тектитов и других типов стекол (расплавов) импактного происхождения (тектитоподобных стекол – иргизитов, импактитов) сопровождается окислительно-восстановительными реакциями с участием элементов переменной валентности, и, в первую очередь, железа. Изучение процессов испарения железосодержащих расплавов, равновесных с металлической фазой, а также валентного и структурного состояния железа в тектитах может привести к более глубокому пониманию тех окислительно-восстановительных условий, которые создавались при сверхскоростных соударениях железных и железно-каменных метеоритов с приповерхностным веществом растущей Земли.

3.2. Валентное и структурное состояния атомов железа в природных силикатных стеклах ударного происхождения

В ранних работах по исследованию стекол для определения содержания Fe^{3+} применялись преимущественно методы мокрой химии, результаты которой плохо согласовались у различных авторов. Поэтому возникла необходимость привлечения более надежных методов определения относительного содержания ионов железа. Мессбауэровская спектроскопия на сегодняшний день является одним из самых надежных инструментов для определения валентности и координации атомов железа. Однако ввиду различия методов обработки мессбауэровских спектров, используемых различными авторами, полученные данные могут не только различаться, но и противоречить друг другу. На ранних этапах мессбауэровских исследований тектитов и других стекол спектры обрабатывались методом модельной расшифровки, то есть предполагалось наличие дискретного набора сверхтонких параметров, как в кристаллических системах (например, *Каратаева и др., 1985; Fudaly, 1987*). Однако более корректный анализ спектров стекол обнаруживает, что такая их обработка не дает достаточно хорошего описания экспериментальных спектров. Это значит, что спектр невозможно описать дискретной совокупностью разумного числа резонансных линий. В настоящей работе использовался метод описания мессбауэровских спектров стекол в виде квазинепрерывного набора резонансных линий, что соответствует отсутствию в стеклах дальнего порядка и наличию возможных искажений полиэдров в первой координационной сфере атомов железа.

Для мессбауэровских исследований были отобраны три группы природных импактных стекол: 1) тектиты из Центральной Европы (молдавиты) и Австрало-Азиатского поля рассеяния (индошиниты, австралиты и филиппиниты); 2) импактиты из ударных кратеров Жаманшин (Казахстан) и Эльгытыгын (Чукотка); 3) ливийское стекло (ЛС). Для сравнения были также изучены стекла вулканического происхождения кислого состава - обсидианы

из Армении, Северной Америки и Камчатки. Всего 46 образцов. Мессбауэровские спектры были получены при комнатной температуре на спектрометре МС1104Э в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений с треугольной формой временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Для модельной расшифровки мессбауэровских спектров была использована программа SPECTR, входящая в состав программного комплекса MStools (Русаков, 2000).

Мессбауэровские спектры изученных стекол в большинстве случаев представляют собой спектры парамагнитного типа с уширенными линиями, что соответствует аморфному состоянию вещества (рис. 3.1). По внешнему виду спектров очевидно, что они состоят по меньшей мере из двух дублетов. Если в образце присутствовала железосодержащая магнитная фаза, то спектр также содержал соответствующие секстететы.

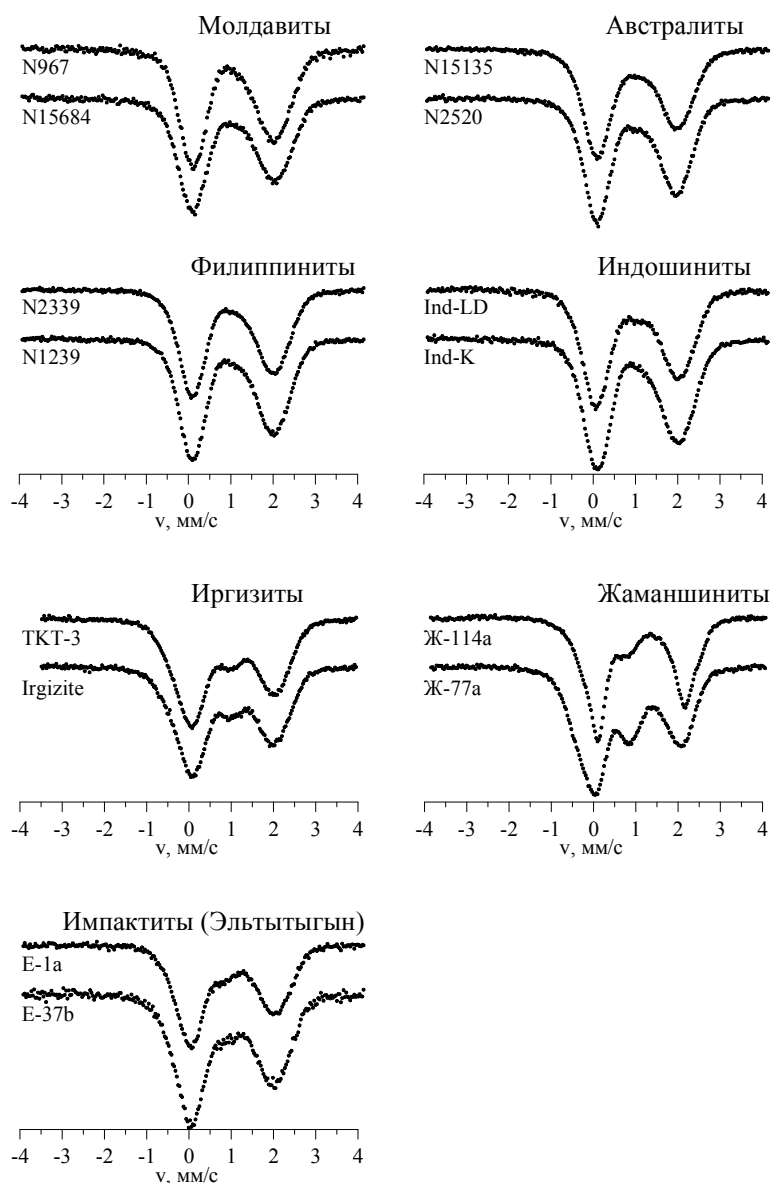


Рис. 3.1. Характерные мессбауэровские спектры образцов различных групп импактных стекол (тектитов и импактитов)

Обработка экспериментальных спектров была проведена методом восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров. При обработке парамагнитных спектров ввиду неоднозначности относительного расположения линий квадрупольных дублетов была выбрана модель перекрывающихся квадрупольных

дублетов, соответствующая поочередному расположению компонент различных дублетов по шкале доплеровских скоростей.

3.2.1. Степень окисленности железа в импактных и вулканических стеклах.

Относительное содержание ионов железа определялось по относительной интенсивности соответствующих парциальных спектров (рис.3.2). В спектрах некоторых образцов был существенный вклад магнитных фаз, что не позволяло определить содержание Fe^{3+} в стекле, эти образцы на рисунке не указаны. На рисунке видно, что во всех тектитах (молдавиты, индошиниты, австралиты и филиппиниты) и ливийском стекле железо находится в наиболее восстановленном состоянии: содержание трехвалентных ионов железа лежит в пределах 4÷14 %. Причем существенных различий в степени окисления между различными группами тектитов не наблюдается. Во всех остальных стеклах содержание трехвалентных ионов железа выше и достигает значений приблизительно 40%.

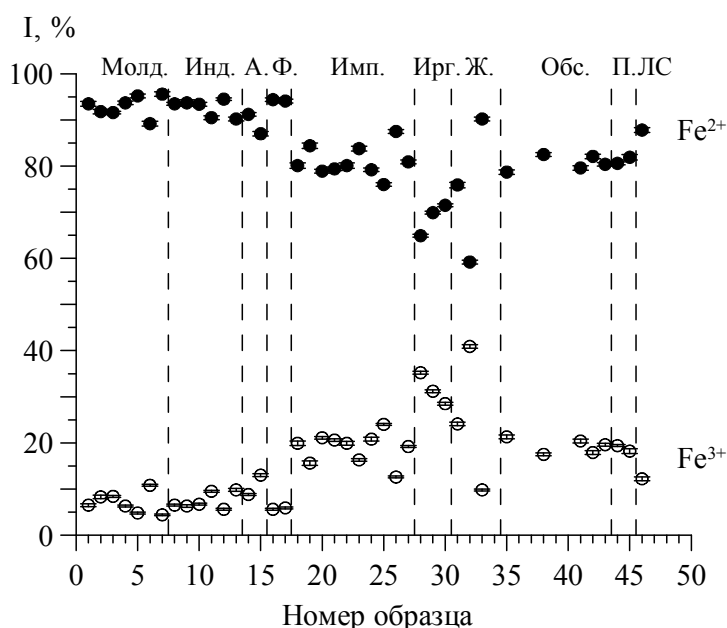
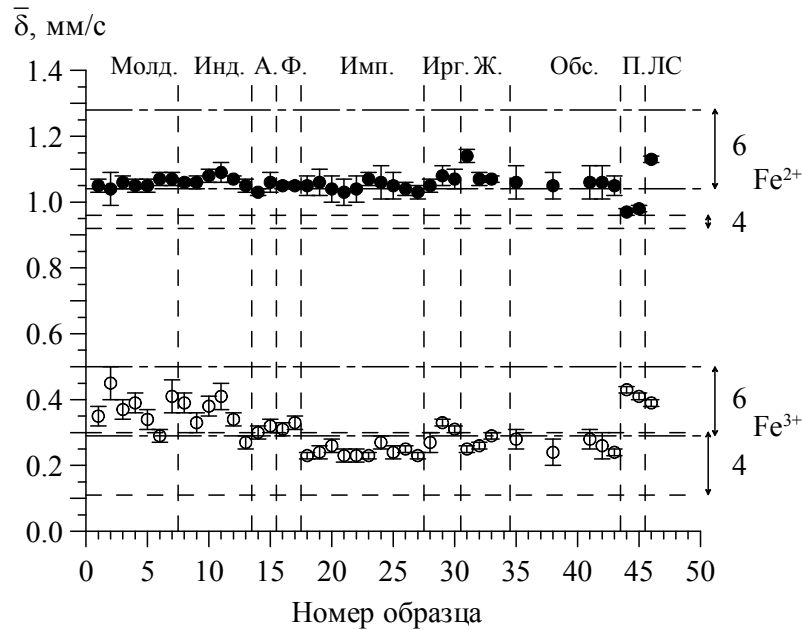


Рис. 3.2. Относительные интенсивности парциальных спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (Молд. – молдавиты, Инд. – индошиниты, А. – австралиты, Ф. – филиппиниты, Имп. – импактиты, Ирг. – иргизиты, Ж. – жаманшиниты, Obs. – обсидианы, П. – пантеллериты, ЛС – ливийское стекло)

3.2.2. Координация ионов железа в природных стеклах.

В процессе обработки спектров анализировались средние значения сдвигов мессбауэровской линии δ и квадрупольных смещений ϵ . Координация определялась по значению сдвига мессбауэровской линии. На рис. 3.3 представлены значения сдвигов δ .

Рис. 3.3. Средние значения сдвигов мессбауэровской линии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .



Fe^{2+} . На рис.3.3 кроме средних значений $\bar{\delta}$ приведены интервалы характерных значений сдвигов δ , для двух- и трехвалентных ионов железа в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении в кристаллических системах минерального состава (интервалы значений δ , характерных для пятикоординированного кислородного окружения, на рисунке не показаны поскольку они пересекаются с приведенными интервалами). На рисунке видно, что средние значения сдвигов, соответствующих ионам Fe^{2+} для всех природных стекол за исключением пантеллеритов лежат вблизи нижних границ интервалов, характерных для октаэдрического и пятикоординированного кислородного окружения. Следовательно, можно утверждать, что для двухвалентных ионов железа в указанных стеклах имеет место распределение по октаэдрическим и, вероятно, пятикоординированным позициям. В то же время для пантеллеритов сдвиги лежат между интервалами, характерными для октаэдрического и тетраэдрического кислородного окружения. Вероятно, в пантеллеритах двухвалентные ионы также распределены по октаэдрическим и пятикоординированным позициям.

Fe^{3+} . Сдвиги мессбауэровской линии для ионов Fe^{3+} в тектитах в целом лежат в интервале, характерном для октаэдрического кислородного окружения. Можно отметить, что разброс значений сдвигов для молдавитов и индошинитов больше, чем для австралитов и филиппинитов. Однако это различие может быть вызвано лишь малым количеством образцов последних. Кроме того, следует отметить, что для индошинита типа Муонг-Нонг (который по условиям формирования ближе к импактитам) сдвиг попадает в интервал, характерный для октаэдрической координации (аналогично импактитам).

Сдвиги для ионов Fe^{3+} в импактитах (из кратера Эльгыгытгын и Жаманшин) лежат в интервале, характерном для тетраэдрического окружения. В иргизитах (тектитоподобных стеклах) – на границе октаэдрического и тетраэдрического интервалов.

В обсидианах трехвалентные ионы занимают тетраэдрические позиции, в то время как в пантеллеритах – октаэдрические.

Вероятно, отличие сдвигов (отражающее различие в координации атомов железа) Fe^{3+} в тектитах от сдвигов в других природных стеклах обусловлено отличными условиями закалки стекол. А отличие сдвигов Fe^{2+} и Fe^{3+} в пантеллеритах от остальных стекол обусловлено химическим составом (в пантеллеритах выше содержание щелочных металлов). В образце ливийского стекла координация двух- и трехвалентных ионов железа подобна координации в тектитах.

На рис.3.4 приведены значения квадрупольных смещений $\bar{\epsilon}$ и ширины Γ функций распределений квадрупольного смещения $\rho(\epsilon)$ и сдвига $\rho(\delta)$ для парциальных спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

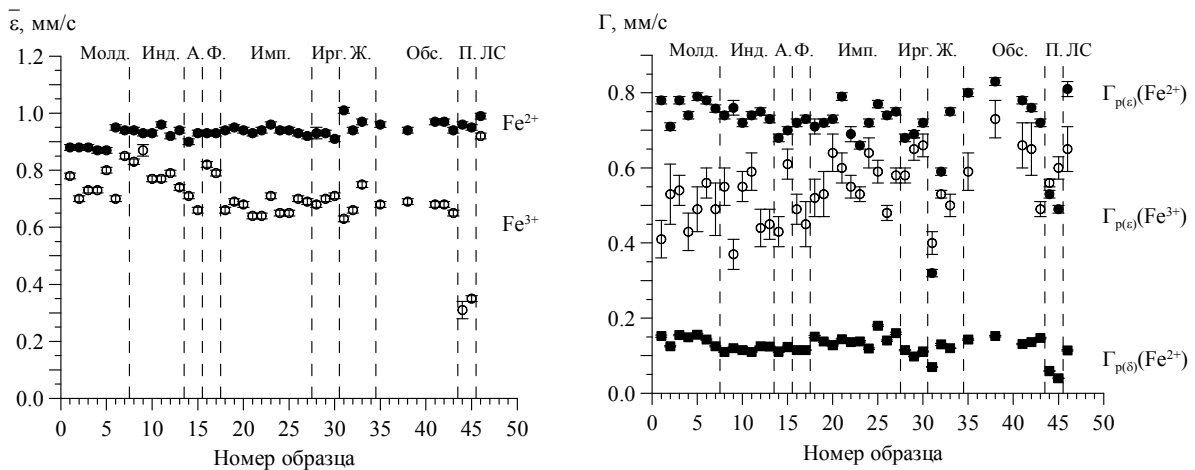


Рис. 2.4 Средние значения квадрупольных смещений $\bar{\epsilon}$ и ширины функций распределения Γ для парциальных спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Fe^{2+} . В целом по всей совокупности стекол значения $\bar{\epsilon}$ находятся в достаточно узком интервале. Значения $\bar{\epsilon}$ составляют $0.88 \div 1.00$ мм/с. На рисунках хорошо видно, что средние значения квадрупольных смещений для ионов Fe^{2+} для части молдавитов меньше на величину $\approx 0,1$ мм/с. Это свидетельствует о большей упорядоченности ближайшего окружения двухвалентных ионов железа в этих образцах. Значения $\Gamma_{\rho(\epsilon)}$ характеризуются более широким разбросом. Для большей части образцов они лежат в пределах $0.65 \div 0.85$ мм/с. Для пантеллеритов и для части жаманшинитов значения ширины функций распределения ниже (вплоть до 0.30 мм/с). Эти отличия можно объяснить отличием в химическом составе: пантеллериты являются более щелочными породами, а половина образцов жаманшинитов являются по составу близкими к основным породам, а не к кислым.

Fe^{3+} . В целом по совокупности образцов значения $\bar{\epsilon}$ для ионов Fe^{3+} разбросаны в широком интервале значений: $0.6 \div 0.9$ мм/с (без учета пантеллеритов). Пантеллериты здесь также отличаются от общей совокупности стекол: для них $\bar{\epsilon} \approx 0.3$ мм/с. Значения $\Gamma_{\rho(\epsilon)}$ не демонстрируют заметных тенденций. На рис.3.5 сверхтонкие параметры приведены в координатах δ - ϵ

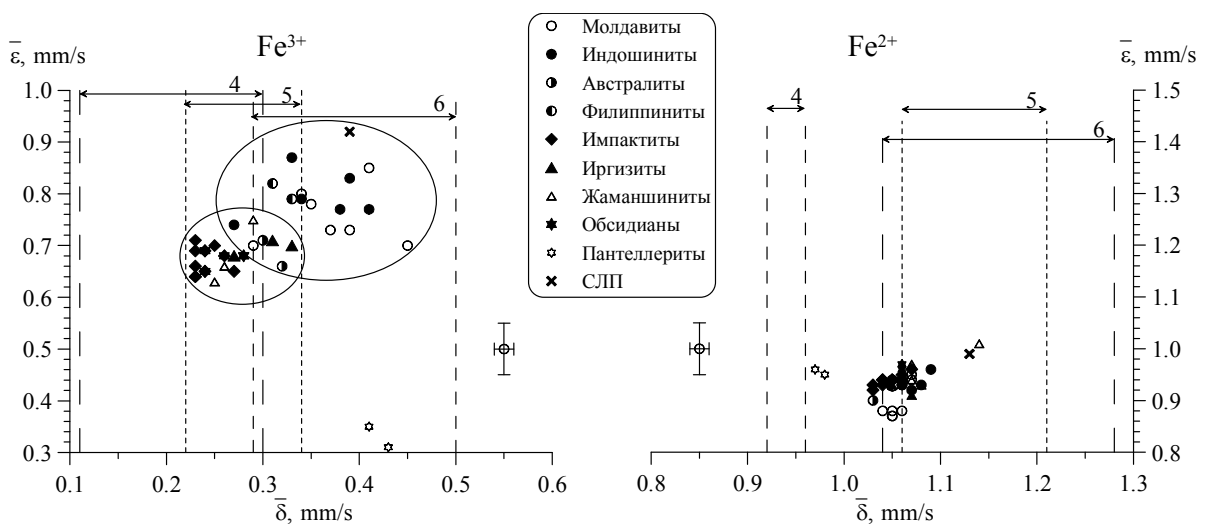


Рис. 3.5 Области характерных значений квадрупольных смещений и сдвигов мессбаэровской линии для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Fe^{2+} . Можно отметить, что значения параметров двухвалентных ионов железа в целом лежат в достаточно узкой области. Исключение составляют пантеллериты.

Fe^{3+} . Здесь можно выделить слабо пересекающиеся области характерных значений параметров: 1) значения для тектитов; 2) для импактитов и обсидианов; 3) для пантеллеритов (на графике не выделена).

Отличия значений были отмечены выше при обсуждении параметров, однако здесь представлены более наглядно. Наиболее интересным здесь представляется наличие хорошо разделенных областей для тектитов с одной стороны, и импактитов и обсидианов – с другой. Причинами отличия параметров могут быть, во-первых, отличие химического состава тектитов (в частности, меньшее содержание железа в молдавитах); и во-вторых, различные условия формирования и закалки расплавов, из которых были образованы тектиты и остальные стекла. Отличие параметров пантеллеритов, очевидно, вызвано значительным отличием их химического состава от остальных стекол: большее содержание железа и щелочных металлов.

3.2.3. Краткие выводы.

В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. Валентное состояние атомов железа в тектитах значительно отличается от такового в других изученных природных стеклах: железо в тектитах находится в наиболее восстановленном состоянии по сравнению с другими стеклами. Основная доля атомов железа находится в двухвалентном состоянии ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 4.4 \div 13.0\%$). Различия в степени окисления между группами тектитов не превышают различий между образцами внутри каждой группы. В импактных стеклах из кратеров Жаманшин и Эльгытыгын, а также тектитоподобных стеклах иргизитах, степень окисления железа в целом выше ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 16.3 \div 40.9\%$).

2. В структуру тектитов атомы железа входят в виде парамагнитных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Ионы Fe^{2+} находятся в пятикоординированном и октаэдрическом кислородных окружениях. В то же время структурное положение ионов Fe^{3+} неодинаково для различных групп стекол: в тектитах и иргизитах ионы Fe^{3+} находятся в основном в октаэдрическом, а в импактных стеклах – в тетраэдрическом кислородных окружениях. Нельзя при этом исключить и наличие 5-координированных ионов Fe^{3+} .

3.3. Экспериментальное исследование влияния летучести кислорода на валентное и структурное состояние железа в кислых алюмосиликатных расплавах импактного и вулканического происхождения

Железо является наиболее распространенным элементом с переменной валентностью в природных кислых алюмосиликатных расплавах вулканического и импактного происхождения. Окислительное состояние железа в расплавах зависит от ряда внешних и внутренних параметров – температуры, летучести кислорода, состава расплава. Знание влияния этих параметров на соотношение окисного и закисного железа в силикатных расплавах дает нам возможность реконструировать окислительно-восстановительные условия формирования природных расплавов. Несмотря на многочисленные проведенные ранее экспериментальные исследования, посвященные этой проблеме, влияние $f\text{O}_2$ и T на $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в силикатных расплавах кислого состава остается малоизученным. Ни одно из предложенных эмпирических уравнений (*Sack et al.*, 1980; *Борисов, Шапкин*, 1990; *Николаев и др.*, 1996; *Partzsch et al.*, 2004; и др.) не может корректно описать для этих составов зависимость степени окисленности железа в зависимости от летучести кислорода ($f\text{O}_2$), температуры, вариаций основных петрогенных элементов в расплаве. Целью настоящего исследования было получение новых экспериментальных данных по влиянию $f\text{O}_2$ и T на $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в гранитных расплавах, которые дадут возможность более уверенно

определять условия протекания окислительно-восстановительных реакций с участием железа при образовании кислых расплавов импактного (тектиты, импактиты) и вулканического происхождения (риолиты, пантеллериты).

Реакция окисления железа в силикатном расплаве может быть выражена уравнением



с константой равновесия

$$K = [a_{\text{FeO}}](f\text{O}_2)^{1/4} / [a_{\text{FeO}_{1.5}}], \quad (3.2)$$

где a_i - коэффициенты активности компонентов, а $f\text{O}_2$ – летучесть кислорода. Если прологорифмировать обе части уравнения (2) и произвести простейшие преобразования, то получим следующее выражение

$$\log(\text{FeO}/\text{FeO}_{1.5}) = -0.25 \log(f\text{O}_2) + \log(K). \quad (3.3)$$

В случае идеального смешения FeO и FeO_{1.5} компонентов отношение между $\log(\text{FeO}/\text{FeO}_{1.5})$ и $\log(f\text{O}_2)$ выразится прямой линией с тангенсом наклона равным 0.25.

Эксперименты проводились на высокотемпературной установке с регулируемой летучестью кислорода (Каргальцев и др., 2009) с двумя составами стекол, приготовленных путем плавления природных кислых пород: гранита - I2 (73% SiO₂) и пантеллерита (щелочного гранита)- P9 (71% SiO₂) (табл. 6). Экспериментальные стекла были получены путем выдержки исходных стекол (расплавов) при температурах от 1120 до 1420°C в атмосфере с заданными значениями $f\text{O}_2$, которые варьировали от 10^{-0.7} (воздух) до 10⁻¹³ (буфер IW) бар. В качестве контейнеров использовались корундовые тигли. Продолжительность опытов составляла 5-15 часов при температуре ~ 1420 C° и до 50 часов при более низких температурах. После выдержки при заданных T-fO₂ параметрах расплавы быстро закаливались в воде.

Валентное и структурное состояние железа в закалочных образцах изучалось методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe. Мессбауэровские спектры были записаны при комнатной температуре в геометрии на прохождение. Спектры образцов представляют собой асимметричные дублеты и обработаны методом восстановления двух независимых функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров. Типичный мессбауэровский спектр закалочного стекла показан на рис. 3.6.

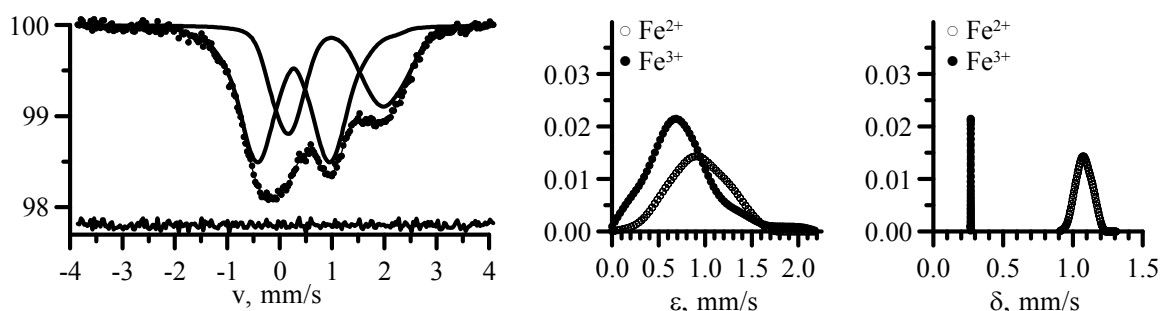


Рис. 3.6. Типичный мессбауэровский спектр стекла и функции распределения сверхтонких параметров (образец I2-серии; T=1140 °C, $f\text{O}_2=10^{-6.1}$, 10 час.).

В результате анализа данных показано, что зависимость редокс-состояния атомов железа от летучести кислорода при постоянной температуре описывается линейной зависимостью вида $\lg(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = a \cdot \lg(f\text{O}_2) + b$ (рис.3.7). Следует отметить, что коэффициент a , определяющий наклон линий, находится в пределах 0.18-0.24, т.е. несколько ниже, чем теоретическое значение для идеального смешения окисного и закисного железа (0.25).

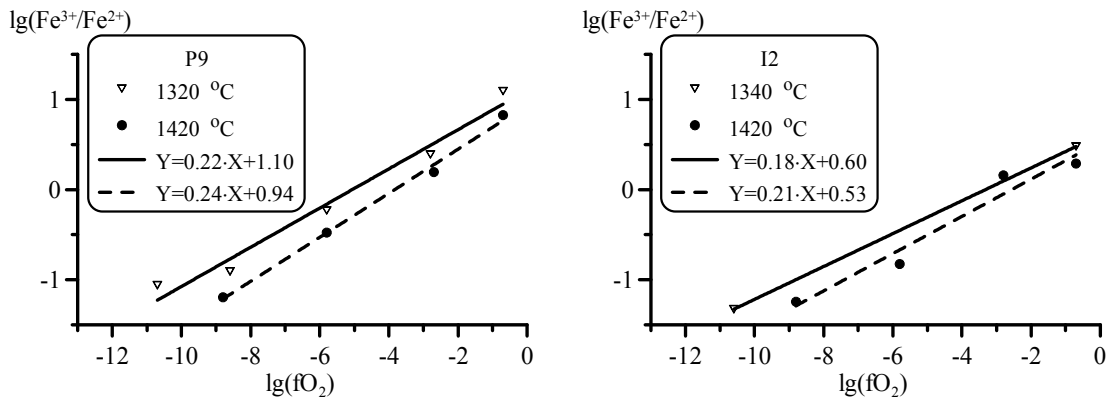


Рис. 3.7. Соотношение между $\lg(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ и $\lg(f\text{O}_2)$ для расплавов P9 и I2 при температурах 1320 и 1420°C.

На рис. 3.7 можно видеть, что в целом при данных T и $f\text{O}_2$ степень окисления железа в более щелочном расплаве пантеллерита несколько выше, чем в расплаве гранита.

Хотя исследованный температурный интервал ограничен, в первом приближении было оценено влияние температуры на степень окисленности железа в гранитоидных расплавах. При постоянной летучести кислорода с повышением температуры степень окисления железа в обоих типах расплавов уменьшается (рис. 3.8).

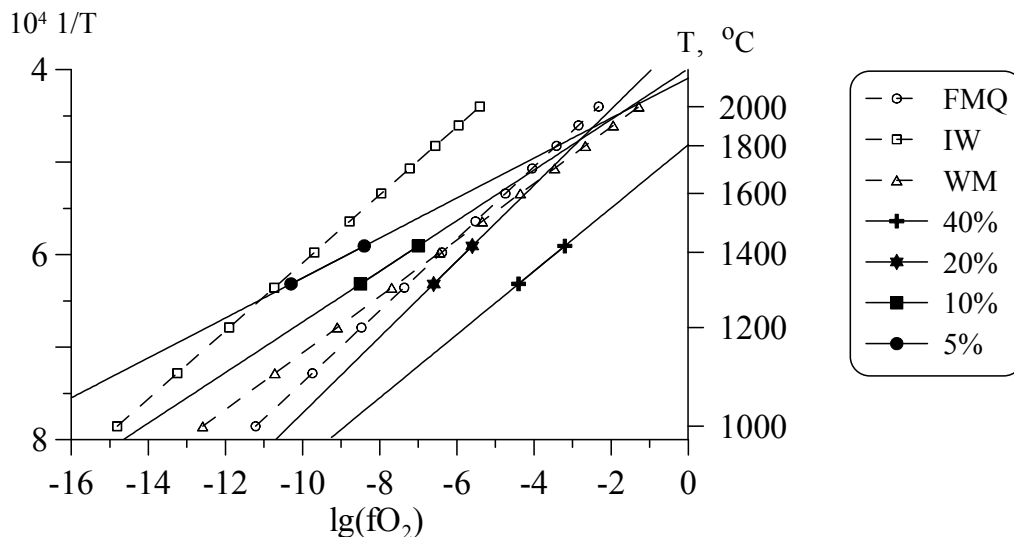


Рис. 3.8. Соотношение $\lg(f\text{O}_2)$ – температура для гранитных расплавов I2, имеющих постоянное отношение $100 \cdot \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$. На графике показано положение буферных равновесий FMQ, IW и WM.

Анализ сверхтонких параметров мессбауэровских спектров показывает, что структурное положение ионов Fe^{3+} в экспериментальных расплавах (стеклах) зависит от $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Сдвиги мессбауэровской линии для ионов Fe^{3+} в восстановленных стеклах гранитного состава соответствуют октаэдрическому и пятерному кислородному окружению Fe^{3+} и в целом близки к соответствующим значениям для тектитовых стекол. С увеличением степени окисления железа отмечается постепенное изменения сдвига для ионов Fe^{3+} , что свидетельствует об изменении их координации от октаэдрической к тетраэдрической. При увеличении относительного содержания трехвалентного железа в расплаве выше 50 ат.% преобладающей координацией Fe^{3+} становится тетраэдрическая. Двухвалентные ионы железа не испытывают заметных изменений координации, оставаясь в широком диапазоне $f\text{O}_2$ преимущественно в октаэдрической позиции. Полученные экспериментальные данные позволяют в первом приближении определить

окислительно-восстановительных условия образования импактных и магматических расплавов, с разной степенью окисленности железа. Экстраполируя полученные данные к температурам образования импактных и вулканических расплавов, можно оценить нижний предел летучести кислорода в момент их образования (рис. 3.8):

Тектиты ($100 \cdot \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}) \sim 5-10\%$, $T \sim 1800-2000^\circ\text{C}$): $-\lg(f\text{O}_2) \sim 2 \div 3$;
 Импактиты ($100 \cdot \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}) \sim 10-20\%$, $T \sim 1600-1700^\circ\text{C}$): $-\lg(f\text{O}_2) \sim 3 \div 5$;
 Обсидианы: ($100 \cdot \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}) \sim 20-25\%$, $T \sim 1000^\circ\text{C}$): $-\lg(f\text{O}_2) \sim 11 (\sim \Delta\text{FMQ}+1)$.

3.4. Термодинамическое исследование высокотемпературного испарения многокомпонентных оксидных систем

Физико-химические исследования космического вещества являются основой фундаментальных представлений о происхождении, составе и строении планет и метеоритов. В этой связи экспериментальное изучение свойств оксидных соединений и расплавов $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, являющейся основой импактных расплавов, а также метеоритного вещества и, в частности, высокотемпературного вещества белых включений (CAI), представляют особую ценность. Сочетание высокотемпературных стадий и стадий охлаждения при формировании метеоритного вещества и продуктов сверхскоростных соударений космических тел обуславливают интерес к исследованиям процессов испарения и конденсации данной системы.

3.4.1. Испарения оксидных соединений системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в различных окислительно-восстановительных условиях

Целью настоящей работы являлось термодинамическое исследование процессов испарения оксидных соединений системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в различных окислительно-восстановительных условиях, сформированных различными сочетаниями газовых смесей кислорода и водорода. Поставленная задача имеет важное значение для развития термодинамических моделей, описывающих процессы испарения при формировании высокотемпературных импактных расплавов, а также внеземного вещества и, в частности, метеоритного вещества CAI.

Для расчетов процессов испарения оксидных расплавов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в различных окислительно-восстановительных условиях были выбраны составы, наиболее близкие CAI (Mason, 1974; Paque, Stolper, 1984): 24–33 вес. % CaO; 7–21 вес. % MgO; 26–33 вес. % Al_2O_3 ; 25–35 вес. % SiO_2 ; 1–3 вес. % FeO; 1–1.5 вес. % TiO_2 . Содержание оксидов железа и титана было незначительным, в расчетах они не учитывались.

Скорость испарения связана с общим давлением пара над веществом известным уравнением Герца-Кнудсена

$$v = f \frac{\alpha p_{tot}}{\sqrt{2\pi RTM}} \quad (3.4)$$

где v – скорость испарения вещества, p_{tot} – общее давление пара над веществом, R – газовая постоянная, T – температура, M – молекулярный вес вещества, α – коэффициент испарения вещества, f – коэффициент пропорциональности.

Общее давление пара над соединением является суммой парциальных давлений компонентов газовой фазы. Оно может быть найдено с помощью данных о константах равновесий реакций испарения простых оксидов и активностях оксидов в соединениях. В настоящее время эта информация может быть получена единственным экспериментальным методом – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Используя собственные экспериментальные результаты, полученные ранее, были рассчитаны значения активностей оксидов в выбранных составах системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 2000 К. Используемая в расчетах модель базировалась на теории идеальных

ассоциированных растворов. Исходные термодинамические данные учитывали 50 конденсированных фаз (32 твердых и 18 жидких): CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaSiO₃, Ca₂SiO₄, Ca₃SiO₅, Ca₃Si₂O₇, MgSiO₃, Mg₂SiO₄, Al₂SiO₅, Al₂Si₂O₇, Al₆Si₂O₁₃, CaAl₂O₄, CaAl₄O₇, CaAl₁₂O₁₉, Ca₃Al₂O₆, Ca₁₂Al₁₄O₃₃, MgAl₂O₄, CaAl₂SiO₆, CaAl₂Si₂O₈, Ca₂Al₂SiO₇, Ca₃Al₂Si₃O₁₂, CaMgSiO₄, CaMgSi₂O₆, Ca₂MgSi₂O₇, Ca₃MgSi₂O₈, MgAl₂SiO₆, Mg₂Al₄SiO₁₀, Mg₂Al₄Si₅O₁₈, Mg₃Al₂Si₃O₁₂, Ca₃MgAl₄O₁₀; и 26 компонентов газовой фазы: Ca, Ca₂, CaO, Mg, Mg₂, MgO, Al, Al₂, AlO, AlO₂, Al₂O, Al₂O₂, Al₂O₃, Si, Si₂, Si₃, Si₄, SiO, SiO₂, Si₂O₂, O, O₂, O₃, O₄, AlSi, AlSiO.

Из табл. 2 видно, что найденные значения активностей оксидов и энергии смешения составов, близких к CAI, принципиально не противоречат имеющимся литературным данным, относящимся к наиболее близким составам тройных систем.

Таблица 3.1

Активности оксидов и энергия Гиббса образования среднего состава CAI и близких составов тройных систем при температуре 2000 К.

№ пп	x(i), мол. %				T, K	a(i) · 10 ²				-Δ _J G _T / RT	Ссылка
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
1	33	16	18	33	2000	1.6	22	15	4.7	2.94	Данная работа
2	–	30	30	40	2050	–	28	15	19	1.62	Shornikov, Archakov, 2001.
3	37	–	25	33	1933	6.0	–	10	13	2.30	Шорников и др. 1996
4	25	25	–	50	1833	8.0	0.5	–	13	2.96	Шорников и др., 1997
5	50	17	33	–	1960	20	74	7.5	–	1.54	Jung I.H. et al., 2004

Для понимания испарения составов CAI в различных средах представим, что эта среда является газовой смесью молекулярного кислорода и молекулярного водорода с заданными парциальными давлениями, равными 1, 10⁻³, 10⁻⁶, 10⁻⁹ и 10⁻¹² атм. В этой связи в расчетах общего давления пара над составами системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂, близких к CAI, в газовой фазе дополнительно учитывались 25 возможных компонентов: CaH, CaOH, Ca(OH)₂, MgH, MgOH, Mg(OH)₂, AlH, AlH₂, AlH₃, AlOH, Al(OH)₂, Al(OH)₃, HAlO, HAlO₂, SiH, SiH₂, SiH₃, SiH₄, Si₂H₆, H, H₂, OH, HO₂, H₂O, H₂O₂.

Как следует из рис. 3.9, при температуре 2000 К область, обладающая минимальными значениями общего давления пара над составами CAI, находится при значениях p(H₂) менее, чем 10⁻⁶ атм, и значениях p(O₂) от 10⁻⁸ до 10⁻⁵ атм. Отметим, что расположение изобар общего давления пара над средним составом CAI и над граничным составом совпадает.

На этом же рис. 3.9 изображена кривая относительного содержания водорода и кислорода в Солнечной системе, рассчитанная на основании данных, приведенных в работе (Дорофеева, Макалкин, 2004). Из рис. 4 видно, что условиям, соответствующим минимальному общему давлению пара над составами CAI, находящимся в интервале от 10⁻⁴ до 10⁻³ атм, отвечает интервал давлений молекулярного водорода от 10^{-6.4} до 10^{-3.4} атм.

Таким образом, окислительно-восстановительные условия, сформированные смесью молекулярного кислорода и молекулярного водорода, оказывают значительное влияние на процессы испарения вещества CAI при температуре 2000 К. Влияние водорода ограничивается давлением 10⁻⁵ атм. При более низких давлениях водорода начинает проявляться влияние кислорода, избыток (или дефицит) которого приводит к возрастанию общего давления пара над оксидным соединением.

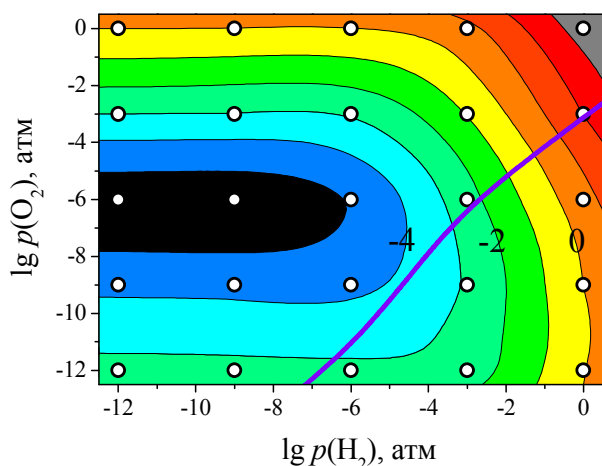


Рис. 3.9. Зависимость логарифма значений общего давления пара над составами САI от логарифмов заданных парциальных давлений молекулярного кислорода и водорода при температуре 2000 К. Изобары проведены через порядок. Фиолетовая жирная кривая соответствует относительному содержанию водорода и кислорода в Солнечной системе (Дорофеева, Макалкин, 2004). Точками изображены заданные составы смесей молекулярного кислорода и водорода.

3.4.2. Исследование кинетики испарения составов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$,

Процесс испарения оксидных соединений является сочетанием реакций испарения простых оксидов и реакций, образующих газообразные сложные оксиды. Простые оксиды, за небольшим исключением, испаряются без изменения состава конденсированной фазы, находясь как в области твердой, так и жидкой фазах. Оксидные соединения, находясь в области твердой фазы, также испаряются без изменения состава конденсированной фазы (Куликов, 1971). Однако, находясь в жидком состоянии (или твердом растворе), оксидные расплавы испаряются с изменением состава конденсированной фазы. В реакциях испарения оксидного расплава участвует кислород, который является общим в различных реакциях испарения. По этой причине расчет состава конденсированной фазы на основании информации о составе газовой фазы представляется затруднительным. В настоящей работе предлагается подход для расчета изменения состава конденсированной фазы при испарении, базирующийся на экспериментальных термодинамических данных.

Поскольку в случае испарения расплавов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ газообразные сложные оксиды присутствуют в незначительных количествах, процесс испарения расплава можно представить как испарение комбинации простых оксидов. Тогда общее давление газовой фазы над расплавом можно найти, используя следующее соотношение

$$p_{tot} = \sum_i p_{tot}(i) , \quad (3.5)$$

где $p_{tot}(i)$ – общее давление газовой фазы над i -тым простым оксидом, содержащимся в расплаве.

Значения $p_{tot}(i)$ были рассчитаны на основании данных о преобладающих компонентах газовой фазы над простым оксидом и оксидным соединением системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$. Для оксида кальция преобладающим компонентом газовой фазы является (Ca), для оксида магния – (Mg), для оксида алюминия – (Al), для оксида железа – (Fe), для диоксида кремния – (SiO). Необходимые значения парциальных давлений компонентов газовой фазы над расплавами системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ были рассчитаны, как и ранее (Шорников, 2008), в рамках теории идеальных ассоциированных растворов. Используемая модель рассматривала межмолекулярные взаимодействия с помощью полуфеноменологических энергетических параметров, рассчитанных из экспериментальных и теоретических данных.

Количество испарившегося из расплава каждого простого оксида $\Delta q(i)$ за время Δt определялось по следующему соотношению

$$\Delta q(i) = K(i)\alpha(i)p_{tot}(i)\Delta t, \quad (3.6)$$

где $K(i)$ – коэффициент пропорциональности.

Таким образом, выбирая единичный временной интервал Δt можно определить количество испарившегося i -того простого оксида из расплава и рассчитать изменение концентрации конденсированной фазы в процессе испарения.

Для расчета изменения состава расплава системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ в процессе испарения был выбран средний состав САИ : 33 мол. % CaO , 16 мол. % MgO , 18 мол. % Al_2O_3 , 33 мол. % SiO_2 . Содержание оксидов железа и титана в этом образце было незначительным, в расчетах они не учитывались.

Второй рассматриваемый состав представлял собой экспериментально изученный лунный базальт Ар-16 68415,40 (Маркова и др., 1986): 19.5 мол. % CaO , 7.3 мол. % MgO , 18.8 мол. % Al_2O_3 , 4.0 мол. % FeO , 50.5 мол. % SiO_2 . Суммарное содержание оксидов натрия, калия и титана в этом образце не превышало 0.8 вес. %, в расчетах ими пренебрегалось.

Расчеты были выполнены для интервала температур 1600-2300 К.

Как следует из рис. 3.10, на первой стадии испарения средний состав САИ теряет MgO и перемещается в область, близкую к составу геленита $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Затем из состава образовавшегося расплава системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ удаляется SiO_2 и содержание CaO в конденсированной фазе в зависимости от значения потери веса q достигает экстремального значения. На последней стадии происходит испарение расплава системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ с резким уменьшением содержания CaO вплоть до состава, соответствующего корунду.

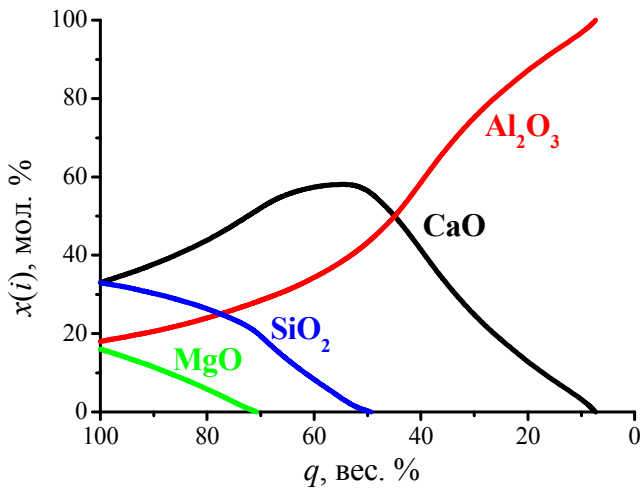


Рис. 3.10. Расчет изменения содержания оксидов в конденсированной фазе расплава среднего состава САИ в зависимости от потери веса при испарении в интервале температур 1800-2300 К.

Испарение лунного базальта Ар-16 68415,40 (рис. 3.11) происходит несколько иначе. На первой стадии испарения этот состав теряет FeO и SiO_2 . При этом содержание оксидов кальция, магния и алюминия в конденсированной фазе несколько возрастает. При значении q , равном приблизительно 60 %, оксид железа исчезает из расплава. Дальнейшее испарение расплава лунного базальта характеризуется последовательной потерей из расплава MgO и затем SiO_2 . Последняя стадия, как и в первом случае, протекает с преимущественным испарением CaO из состава расплава и достижением поля корунда.

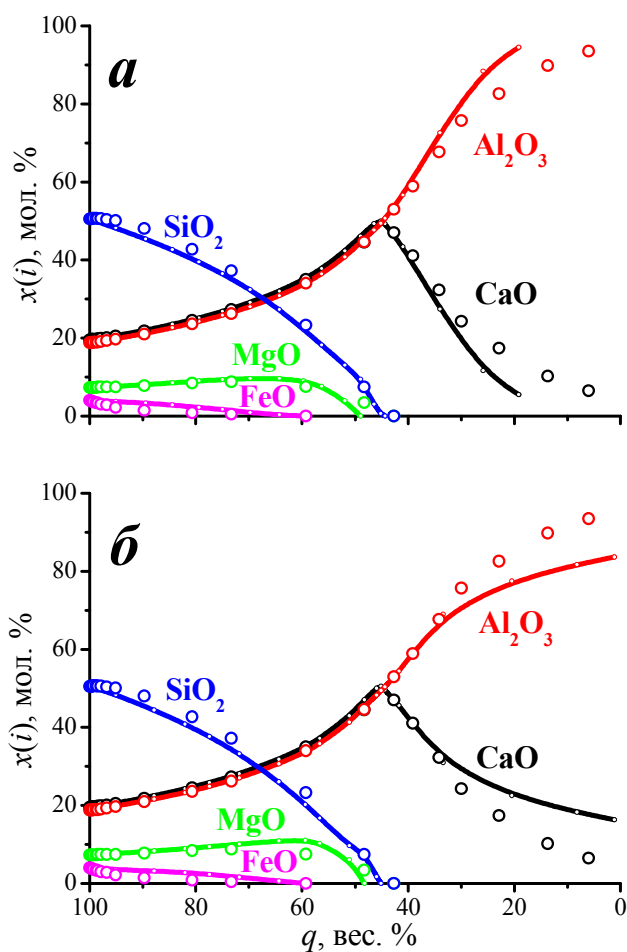


Рис. 3.11. Изменение содержания оксидов в конденсированной фазе расплава лунного базальта Ap-16 68415,40 в зависимости от потери веса в процессе испарения при температуре 2300 К в различных окислительно-восстановительных условиях: (а) в химически нейтральных условиях; (б) в восстановительных ($p(\text{O}) = 1.00 \cdot 10^{-7}$ атм, $p(\text{O}_2) = 4.13 \cdot 10^{-10}$ атм) условиях. Экспериментальные результаты, полученные Марковой и др. (1986) масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, обозначены символами. Результаты расчетов, выполненных в настоящей работе, обозначены линиями.

Достоверность предлагаемого подхода показана на примере имеющихся экспериментальных данных. Сопоставление результатов, полученных в настоящей работе, с экспериментальными данными, найденными масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, показывает их удовлетворительное соответствие (рис. 6). Заметим, что изменение температурного режима не влияет на ход концентрационно-весовых зависимостей, характеризующих испарение расплава.

К интересному выводу приводит наблюдаемое небольшое различие между экспериментальными и рассчитанными в настоящей работе зависимостями на последней стадии испарения расплава (рис. 3.11а). Результаты расчета кинетики испарения этого расплава в заданных восстановительных условиях ($p(\text{O}) = 1.00 \cdot 10^{-7}$ атм, $p(\text{O}_2) = 4.13 \cdot 10^{-10}$ атм) показывают (рис. 3.11б), что это различие обусловлено условиями проведения эксперимента. Исследуемые образцы были помещены в рениевую лодочку, находящуюся на дне вольфрамового контейнера, что не исключало полностью восстановительное действие вольфрама. Поэтому экспериментальные данные и находятся в интервале между рассчитанными значениями, относящимся к химически нейтральным и заданным восстановительным условиям. Из рис. 3.11 также следует, что окислительно-восстановительные условия испарения, которые могут быть охарактеризованы значением $p(\text{O}_2)$ или $p(\text{O})$, оказывают значительное влияние не только на скорость испарения расплава, но и на состав остаточного расплава.

3.5. Декомпрессионный механизм восстановления окисного железа при формировании тектитовых расплавов в импактном процессе

Обобщение полученных и имеющихся данных по соотношению Fe^{3+}/Fe^{2+} в тектитовых стеклах и импактатах свидетельствует о том, что они имеют более восстановленный характер по сравнению с веществом источника – породами земной коры. Возможные причины изменения степени окисленности железа в импактном процессе остаются предметом дискуссии (O'Keef, 1976; Яковлев и др., 1992; Кадик и др., 2003; Sheffler, Melosh, 2005, и др.).

Проведенный нами (Луканин, Кадик, 2007) термодинамический анализ фазовых превращений в системах, содержащих разновалентные формы железа (Fe - O, SiO₂ - FeO - Fe₂O₃), показал, что вследствие инконгруэнтного характера испарения процессы, связанные с импактным плавлением и испарением вещества в условиях очень высоких температур (>2000-2500 °C) неизбежно должны сопровождаться окислительно-восстановительными реакциями с изменением соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в жидкой и паровой фазах. Восстановление Fe^{3+} (или окисление Fe^{2+}) в расплавах может иметь место не только с повышением температуры - *термическое восстановление* (или окисление) при $P_{tot} \cong const$, но и в результате уменьшения давления при постоянной T или в условиях адиабатического снижения температуры - *декомпрессионное восстановление* (или окисление). Эти процессы протекают как в закрытых, так и открытых условиях, когда паровая фаза полностью или частично удаляется из системы. Декомпрессионное изменение окислительного состояния вещества при высоких температурах представляется особенно важным для понимания редокс состояния импактных расплавов, образующихся при плавлении и испарении вещества на стадии его разгрузки при адиабатическом снижении давления.

Направление редокс реакций с участием железа в расплавах при их испарении, вызванном изменением TP параметров, - окисления с увеличением Fe^{3+}/Fe^{2+} или восстановления с уменьшением Fe^{3+}/Fe^{2+} - зависит от исходного окислительного состояния расплава. Для относительно окисленных расплавов, образующихся за счет плавления пород земной коры, термическое и/или декомпрессионное испарение в изотермических или близких к адиабатическим условиям будет сопровождаться восстановлением окисного железа. В процессе испарения отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в остаточном расплаве должно стремиться к некоторой устойчивой "предельной" величине, которая зависит от состава расплава и TP условий испарения. Чем выше температура, тем ниже "предельная" величина Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве.

Анализ редокс реакций в простых железосодержащих системах (Fe - O, SiO₂ - FeO - Fe₂O₃), а также имеющихся данных по влиянию pO_2 , T и P_{tot} на Fe^{3+}/Fe^{2+} в силикатных расплавах позволяет авторам предложить модель, которая отражает принципиальные особенности изменения редокс состояния импактных расплавов в процессе их формирования (Луканин, Кадик, 2007). Согласно этой модели существенно более низкие отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплавах импактного происхождения по сравнению с исходным относительно окисленным материалом мишени могут быть обусловлены особенностями режима кислорода на стадии адиабатической декомпрессии вещества после его ударного сжатия. После того как в процессе разгрузки давление пара в системе становится равным общему давлению, дальнейшее снижение общего давления с неизбежностью сопровождается уменьшением pO_2 и, соответственно, частичным восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} в расплаве. Одним из главных условий протекания реакций восстановления с участием ионов железа и возможно некоторых других элементов переменной валентности является достижение на определенной стадии разгрузки высоких температур (>1800-2000 °C), которые обеспечивают полное плавление, а также частичное испарение вещества. Еще более сильный восстановительный эффект может быть достигнут в расплавах, образующихся в результате полного (или почти полного) испарения с последующей затем

конденсацией вещества при температурах $>2500-3000^{\circ}\text{C}$. Возможно, в этом случае рассмотренный выше механизм восстановления реализуется наиболее полно, так как реакции в газовой фазе протекают значительно быстрее и редокс состояние конденсирующейся жидкости ближе отвечает равновесным условиям.

Восстановительный декомпрессионный эффект имеет место в закрытых условиях и не требует избирательного удаления кислорода или паровой фазы из системы. Это вполне согласуется с условиями протекания ударного процесса на первых этапах разгрузки вещества. Скоротечность таких процессов исключает существенное избирательное перемещение компонентов, а также полное или частичное удаление некоторых из них из системы. Лишь на самых последних этапах импактного процесса - на стадии катастрофического увеличения объема взрывного облака, разлета и быстрого охлаждения вещества - система уже не является закрытой. Образующиеся в этих неравновесных условиях закалочные стекла фиксируют восстановленное состояние импактных расплавов, сформировавшихся, главным образом, на предыдущих стадиях декомпрессии. Возможно, что определенный вклад в восстановление Fe^{3+} на этой заключительной стадии могут вносить процессы испарения расплавов с потерей кислорода вместе с паровой фазой в разреженной среде при весьма низких давлениях. На заключительной стадии, образующиеся при быстром охлаждении расплавно-паровой смеси закалочные стекла, очевидно, могут захватывать и сохранять в виде микровключений продукты неравновесной конденсации паровой фазы, содержащие разновалентные формы железа в виде металлического железа и его оксидов (вюстита, магнетита и гематита).

Резюмируя представленные выше данные, можно заключить, что ударные события большой мощности влекут за собой формирование гаммы импактных расплавов, температура которых является главным фактором их редокс состояния. Среди импактитов тектиты имеют наиболее восстановленный характер ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \leq 0.1$) и, очевидно, образуются при наиболее высоких температурах. Происхождение некоторых видов микротектитов и тектитов, например, молдавитов связывают с процессами конденсации паровой фазы, образующейся при снятии давления, при ее последующем резком охлаждении (*Engelhardt et al., 1987*). Вместе с тем среди тектитов, главным образом, типа Муонг-Нонг со слоистой структурой, размер которых может достигать несколько десятков см, обнаружены заметные вариации $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. В отдельных тектитах Муонг-Нонг неоднородность степени окисленности железа наблюдается в пределах одного образца (*Glass et al., 1995*). Эти данные, очевидно, свидетельствуют о гетерогенности среды формирования тектитов: градиентах P-T-pO₂ параметров, одновременном существовании паровой и жидкой фаз. Импактные бомбы и тектитоподобные импактиты - иргизиты, которые находят внутри или непосредственно вблизи ударного кратера, по сравнению с тектитами имеют заметно более окисленный характер ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \cong 0.2-0.3$). Они, по-видимому, сформировались из расплавов, температура которых была значительно ниже, чем температура при образовании типичных тектитов и степень окисленности железа существенно меньше отличается от исходных пород мишени. Наконец импактные расплавы типа тагамитов являются, по-видимому, наиболее низкотемпературными и поэтому не обнаруживают заметного уменьшения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в сравнении с породами мишени.

3.6. Поведение воды в импактном процессе

Ударные события оказывают существенное влияние на режим летучих компонентов формирующихся планетных тел и, в частности, на состав их газовых оболочек. В связи с этим представляет большой интерес изучение поведения в импактном процессе одного из основных летучих компонентов – воды.

3.6.1. Вариации содержаний воды в стеклах импактного происхождения

На основании обобщения собственных (*Кадик и др., 2003*) и имеющихся результатов измерения концентрации воды в тектитах (C_{H_2O}), а также всех других типах стекол импактного происхождения (*Friedman, 1958; Gilchrist, 1969; King, Arndt, 1977; Koeberl, 1992; Newman et al., 1995; Gibsher et al., 2006 и др.*) были сделаны следующие выводы.

1. Тектитовые стекла характеризуются самыми низкими содержаниями воды по сравнению со всеми другими земными природными стеклами, имеющими вулканическое или импактное происхождение. Концентрация воды среди всех проанализированных образцов тектитов варьирует в широком диапазоне 0.002 до 0.031 мас. % (табл. 1). Среднее содержание H_2O в теклитах составляет 0.013 ± 0.007 мас. %. Среди основных групп тектитов из различных полей рассеяния европейские молдавиты и австралийские австралиты имеют наименьшие концентрации воды 0.0102 ± 0.0023 и 0.0107 ± 0.0074 мас. %, соответственно. Более высокие концентрации воды (примерно, в полтора раза выше) имеют североамериканские тектиты бедиазиты (0.0174 ± 0.0075 мас. %) и джорджииты (0.0150 ± 0.0075 мас. %), а также тектиты из различных районов Индокитая - индошиниты (0.0160 ± 0.0080 мас. %). Пока единичные анализы микротектитов, извлеченных из океанических осадков Атлантики, показывают, что содержание в них воды находится в том же диапазоне значений, которые характерны для континентальных тектитов (0.015 ± 0.006 мас. %).

2. Две разновидности тектитов, выделяемые по форме и структуре, - тектиты округлой формы (сплэш типа) и слоистые тектиты неправильной формы (Муонг-Нонг типа) по содержанию H_2O заметно различаются между собой. В индошинитах типа Муонг-Нонг наблюдается значительно более широкий разброс значений C_{H_2O} , а их средняя величина примерно в 2 раза выше, чем в индошинитах сплэш типа - 0.0188 ± 0.0073 и 0.0080 ± 0.0031 мас. %, соответственно.

3. Имеющиеся немногочисленные данные свидетельствуют о достаточно однородном внутреннем распределении воды в тектитовых образцах сплэш типа. Вместе с тем в некоторых из них в краевой части образца наблюдается уменьшение C_{H_2O} на 15-20 %, возможно вызванное частичной потерей H_2O в процессе абляции - плавлении приповерхностного слоя тектитов при их вхождении в плотные слои атмосферы. В стекле на границе с пузырьками, присутствующими в теклитах сплэш типа, также наблюдается некоторое понижение C_{H_2O} , обусловленное удалением воды в процессе формирования пузырьков при дегазации расплавов.

4. В пределах единого австрало-азиатского поля рассеяния тектитов, формирование которого связано с импактным событием, произошедшем ~0.7 млн. лет назад на Индокитайском п-ове, наблюдается общая тенденция - по мере увеличения расстояния от кратера (местонахождение которого пока точно не установлено) содержание воды в теклитах падает. В ряду индошиниты - (яваниты, филиппиниты, тайландиты) - австралиты, несмотря на значительный разброс значений, в среднем имеет место почти двукратное уменьшение концентрации воды.

5. В импактных стеклах (расплавах), которые были выброшены из ударного кратера, (тектитоподобные импактиты, импактные бомбы), содержание воды варьирует в существенно более широком диапазоне, чем в теклитах от 0.009 до 0.129 мас. %. При этом средние содержания H_2O в стеклах импактитов, генетически связанных с конкретными ударными кратерами, в два и более раз выше, чем в теклитах. Исключением являются высококремнезистые жаманшиниты кратера Жаманшин, уровень C_{H_2O} в которых (среднее 0.016 мас. %) примерно такой же, как и в теклитах индошинитах типа Муонг Нонг (среднее 0.019 мас. %). Наибольшие концентрации H_2O найдены в стеклах кратера Рио Куарто. Такие же высокие концентрации характерны и для стекол Ливийской пустыни (среднее 0.12 мас. %), для которых родительский кратер пока не установлен, а их образование по мнению некоторых исследователей, возможно, вызвано падением и взрывом кометы. Стекла Тикал из Гватемалы и уренгоиты из Западной Сибири, для

которых родительские кратеры также не найдены, имеют самые низкие содержания H_2O из всех известных импактных стекол (0.007-0.016 мас.%) и по этому признаку они, скорее всего, относятся к тектитам.

6. О содержании воды в импактных расплавах, которые остаются в пределах самого кратера, можно судить, главным образом, на основании косвенных данных. В большинстве случаев, образующиеся большие массы расплавов вследствие медленного охлаждения испытывают полную или частичную раскристаллизацию, а в тех случаях, когда при затвердевании расплавов образуются стекла, они подвергаются вторичным изменениям. На примере комплекса Седбэри, образование которого, как предполагается, связано с крупным ударным событием, произошедшем ~1.85 млрд. лет назад, концентрация воды в импактном расплаве может составлять несколько мас.% (~2-3 мас.%), и, очевидно, мало отличается от исходного содержания воды в породах мишени. Стекла флюидизитов - жильных пород, встречающихся в краевой части астроблем, представляют собой результат закалки инъекций особой разновидности импактных расплавов, особенно сильно обогащенных водой. Как показывают данные для флюидизитов Попигайской астроблемы, содержания воды в этих стеклах варьируют в пределах от 1 до 9 мас.%, т.е. на 1-2 порядка выше, чем в стеклах импактных бомб, что обусловлено их формированием в условиях высоких давлений, которые могли достигать более 20 кбар (Вишневский и др. 2006).

7. По степени обогащенности водой различные виды импактных стекол (расплавов), включая тектиты, можно расположить в следующий ряд: тектиты сплэш типа – тектиты типа Муонг-Нонг – тектитоподобные импактиты и импактные бомбы – расплавные импактиты (тагамиты) в ударных кратерах – флюидизиты в породах мишени краевых зон астроблем.

3.6.2. Возможные масштабы вторичной гидратации стекол тектитов и импактитов в земных условиях

Стекла тектитов и импактитов, извлекаемые из приповерхностных пород земной коры, как правило, длительное время находились в контакте с водными растворами. Поэтому процессы вторичной гидратации могут существенно исказить оценки первичного содержания воды в этих стеклах. В связи с этим были проанализированы факторы и масштабы возможной вторичной гидратации импактных стекол в земных условиях при их взаимодействии с метеорной и морской водой, учитывая, что возраст тектитов и импактитов может достигать десятки млн. лет. Результаты анализа приводят к следующим выводам.

1. Масштабы вторичной гидратации стекол тектитов и импактитов, которые были выброшены за пределы ударного кратера и находятся среди приповерхностных осадочных пород на континенте или в океане при температурах характерных для земной поверхности (2-30°C), весьма ограничены. В условиях близких к открытой системе, когда стекла взаимодействуют с большим объемом метеорной или океанической воды, толщина образующегося слоя гидратации не может превосходить 0.01-0.1 мкм. При длительном пребывании стекол в водной среде (на континенте >100 лет, а в океане > 100 тысяч лет) процессы растворения (коррозии) стекол начинают доминировать и препятствуют их дальнейшей гидратации. При этом приповерхностный слой гидратации становится еще тоньше. Таким образом, в подавляющем числе случаев содержания воды в текритах, микротекритах и импактных стеклах, находящихся за пределами ударного кратера, соответствуют первичным C_{H_2O} в расплавах в момент их закалки.

2. Более значительная гидратация, которая может существенно повлиять на распределение и содержание воды в пределах анализируемых образцов импактных стекол на континенте, возможна только при повышенных температурах (> 100-150°C) в условиях близких к закрытой системе, когда процессы коррозии заторможены или практически отсутствуют. Такие температурные условия маловероятны для тектитов и импактных бомб

за пределами ударного кратера, однако они вполне реальны для стекол импактитов, а также импактных бомб, которые оказываются в самом кратере на относительно большой глубине и подвергаются длительное время воздействию термальных вод. В океане более значительная степень гидратации достигается лишь в том случае, если стекла, находящиеся в донных осадках, взаимодействуют с весьма ограниченным объемом воды (т.е. находятся в условиях близких к закрытой системе) и имеют возраст, превышающий несколько десятков млн. лет. В этом случае микротектиты диаметром в десятки - сотни мкм будут полностью или частично гидратированы и определяемые в них концентрации H_2O по сравнению с исходными C_{H_2O} могут оказаться существенно завышенными. Возможность реализации таких условий демонстрируют находки гидратированных стекол импактного происхождения, найденные в древних океанических осадках на границе мел-палеоген, имеющих возраст 65 млн. лет.

3.6.3. Модель поведения воды в импактном процессе.

На основании данных о взаимодействии воды с силикатными расплавами в широком диапазоне ТР условий (*Kennedy, 1962; Кадик и др., 1971; Holloway, 1981; McMillan, 1994; Liu et al, 2005 и др.*) предложена схематическая модель поведения воды в импактном процессе, согласно которой температура и степень декомпрессии импактных расплавов являются главными факторами, определяющими в них содержание воды.

Самые обедненные водой тектитовые расплавы формируются при наиболее высоких температурах в процессе выброса вещества из кратера в виде струй. Понижение давления сопровождается испарением вещества с потерей воды и других летучих компонентов. Низкая вязкость и движение струи с большими ускорениями способствует интенсивному отделению образующихся пузырьков паровой фазы от расплава. Траектории струй могут выходить за пределы атмосферы. При этом, чем ниже давление, при котором происходит закалка расплавных капель, тем значительней будет потеря воды. При вхождении в более плотные слои атмосферы уже затвердевшие тела тектитов, испытывая абляцию, могут дополнительно терять некоторое количество воды из образующегося у поверхности слоя расплава. Очевидно тектиты, формирующиеся из наиболее высокотемпературных расплавов, закалка которых происходит на больших высотах при очень низких давлениях, относятся к сплэш типу.

По сравнению с тектитами импактные бомбы формируются из более низкотемпературных расплавов и при более высоких давлениях. Поэтому они способны удерживать в своем составе значительно больше воды, чем тектиты. Тектиты типа Муонг-Нонг и тектитоподобные импактные стекла занимают промежуточное положение между тектитами и импактными бомбами. Концентрация H_2O в расплавах тагамитов, которые формируются в кратере на некоторой глубине в условиях повышенных давлений, может быть сравнима с содержанием воды в исходных породах мишени. Еще более высокие C_{H_2O} , превосходящие содержания воды в породах мишени, достигаются в расплавах флюидизитов, которые образуются на периферии зоны импактного плавления под воздействием ударного и теплового фронтов, а также потока воды и других летучих, «выжимаемых» из пород мишени. Внедрение этих расплавов во вмещающие породы мишени и быстрое охлаждение в условиях высоких давлений обусловило их сохранность в виде стекол со столь высокими содержаниями воды.

4. Роль магматических флюидов в перераспределении летучих, рудных и редких элементов в литосфере

4.1. Проблема.

Дегазация магм при их подъеме к поверхности и кристаллизации вызывает существенное перераспределение летучих, петрогенных, а также рудных и редких элементов в литосфере. Отделение флюидов от гранитных магм в процессе их эволюции является также одним из важнейших факторов формирования рудообразующих гидротермальных систем, генетически связанных с грантоидным магматизмом (*Holland 1972; Рябчиков, 1975; Burnham, 1997; Halter, Webster, 2004;* и др.). Поведение ряда рудных и редких элементов при дегазации водосодержащих гранитных магм тесным образом связано с поведением летучих компонентов воды и хлора. Способность хлора к образованию в водной флюидной фазе устойчивых комплексов с такими рудными и редкими элементами как Zn, Pb, Cu, Sn, РЗЭ и др. определяет его исключительно важную роль в извлечении этих «хлорофильных» элементов из магм и переносе их высокотемпературными флюидами. Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные по изучению равновесий водно-хлоридный флюид – алюмосиликатный расплав при высоких температурах и давлениях свидетельствуют о существенном влиянии на распределение летучих, рудных и редких компонентов между флюидом и расплавом множества физико-химических факторов. Помимо температуры, давления, важное значение имеют концентрация Cl во флюидной фазе, pH флюида, состав самого алюмосиликатного расплава. Эволюция природных магматических систем, их дегазация и кристаллизация сопровождаются одновременным изменением различных физико-химических параметров. Поэтому количественное описание поведения летучих, а также рудных и редких элементов в процессах дегазации магм, очевидно, возможно лишь с применением методов численного моделирования, основанных на обобщении экспериментальных и термодинамических данных для флюидно-магматических систем.

Полученные нами результаты компьютерного моделирования поведения рудных (Zn, Pb) и редкоземельных элементов в процессе дегазации H₂O- и Cl-содержащих гранитных магм, позволяют выявить некоторые важные закономерности в формировании состава магматогенных флюидов в зависимости от содержания летучих компонентов в исходном магматическом расплаве, глубины, на которой происходит дегазация, соотношения кристаллизующихся минеральных фаз, степени открытости системы в отношении флюидной фазы. Кроме того, полученные данные дают возможность количественно оценить возможные масштабы выноса этих элементов из магматических расплавов в процессе их дегазации на разных глубинах.

4.2. Поведение рудных элементов Pb и Zn при дегазации гранитных магм

4.2.1. Модель совместного поведения H₂O, Cl, а также Pb и Zn при дегазации гранитных магм

Разработанная нами модель дегазации (*Луканин, 1999; 2005; Луканин, Дернов-Пегарев, 2002, 2003, 2004*) основана на обобщении экспериментальных данных по растворимости H₂O в гранитных расплавах (*Кадик и др., 1971; Dingwell, 1984; Holtz et al., 1994; Ihinger. et al, 1999; Liu et al., 2005*), а также данных по распределению между водным флюидом и гранитным расплавом хлора (*Kilinc, Burnham, 1972; Shinohara et al., 1989; Малинин, Кравчук, 1995; Mettrich, Rutherford, 1992; Webster, 1992, 1997*) и цинка (*Holland, 1972; Малинин, Хитаров, 1984; Чевычелов, Эпельбаум, 1985; Urabe, 1985; 1987; Чевычелов и др., 1994; Chevychelov, Chevychelova, 1997*). Имеющиеся экспериментальные данные не охватывают весь возможный диапазон вариаций РТХ условий, которые могут

реализоваться при дегазации природных магм. Используемый комплекс компьютерных программ дает возможность моделировать поведение летучих (H_2O , Cl) и рудных компонентов (Zn , Pb) при дегазации гранитных расплавов на глубинах, соответствующих земной коре, в интервале давлений: для летучих при 0.5 - 6 кбар, для Zn и Pb при 0.5 - 4 кбар. Следует подчеркнуть, что модель учитывает одновременное влияние на коэффициенты распределения Cl и Zn между флюидной фазой и расплавом двух важнейших факторов - давления и концентрации Cl во флюиде (или расплаве). Процессы дегазации рассчитываются для исходных составов расплавов с заданными концентрациями H_2O , Cl и Zn . Для простоты во всех последующих расчетах исходная концентрация рудных элементов в расплаве принята равной 100 ppm. Упрощенная схема расчета представлена на рис. 4.1. Концентраций H_2O , Cl , а также Zn и Pb во флюиде, расплаве и кристаллических фазах на каждом последующем шаге снижения давления (в случае декомпрессионной дегазации) или шаге увеличения степени кристаллизации (в случае кристаллизационной дегазации) рассчитываются методом последовательных приближений в два этапа. На первом этапе рассчитываются концентрации H_2O и Cl во флюидной фазе и остаточном расплаве. Затем на втором этапе рассчитываются концентрации рудного компонента во флюиде, расплаве и кристаллических фазах.

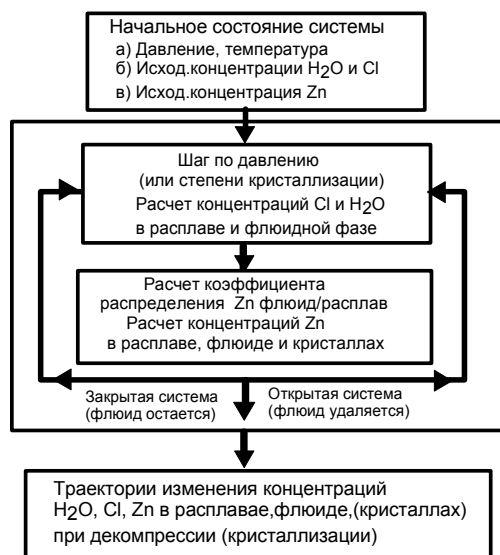


Рис.4.1. Схема расчета поведения летучих (H_2O , Cl), а также Zn и Pb при декомпрессионной и кристаллизационной дегазации гранитных расплавов

Расчеты могут выполняться с произвольно выбранным шагом снижения давления как для условий закрытой системы, когда флюидная фаза сохраняется в магме во время ее подъема, так и для условий открытой системы, когда образующаяся флюидная фаза полностью (или частично) удаляется из магматической системы после каждого последующего шага снижения давления (или увеличения степени кристаллизации). В результате на выходе мы получаем расчетные траектории изменения концентраций H_2O , Cl , Zn и Pb в расплаве и флюиде в ходе либо изотермического снижения давления, либо в ходе кристаллизации при некотором постоянном давлении. В последнем случае дополнительно рассчитывается изменение суммарной концентрации Zn и Pb в кристаллических фазах. Следует отметить, что расчет баланса рудных компонентов между флюидом, расплавом и кристаллическими фазами позволяет количественно оценить степень извлечения рудного элемента флюидной фазой в процессе дегазации магм.

Начальное состояние системы в данной модели предполагает наличие гомогенного расплава с растворенными в нем летучими и рудными компонентами. Вместе с тем модель учитывает важную особенность флюидно-магматических систем, содержащих Cl и H_2O , а именно существование широкой области РТХ параметров ($P < 1,5-2$ кбар, $T = 800-1150^\circ C$),

где флюид распадается на две фазы, сосуществующие с алюмосиликатным расплавом, - на существенно водную хлорид-содержащую фазу (aq) и водносолевую хлоридную жидкость (lq). Расчеты показывают, что образование гетерогенного флюида становится возможным в процессе кристаллизации H₂O- и Cl-содержащих расплавов в области относительно низких давлений. РТХ границы существования такой области заданы в модели на основании экспериментальных данных Боднара и др. (Bodnar et al., 1985) для системы NaCl-H₂O.

Наиболее важными ограничениями данной модели являются следующие.

1. Постоянство исходного состава расплава, который соответствует наиболее распространенным мета- и субглиноземистым гранитам с коэффициентом агпаитности (Na₂O+K₂O)/Al₂O₃ (мол.) близким к 1. Предполагается, что состав расплава в процессе кристаллизации и дегазации остается постоянным или меняется столь незначительно, что не оказывает существенного влияния на растворимость воды в расплаве, а также величины $D(\text{Cl})^{v/m}$, $D(\text{Zn})^{v/m}$ и $D(\text{Pb})^{v/m}$ при данных РТ условиях.

2. Изотермические условия моделирование декомпрессионной и кристаллизационной дегазации при T = 800°C. Это обусловлено тем, что большинство экспериментальных данных получено при 800°C. По имеющимся пока еще весьма ограниченным данным изменение температуры в пределах 750 - 850°C не оказывает существенного влияния на $D(\text{Cl})^{v/m}$ и $D(\text{Zn})^{v/m}$. Поэтому в первом приближении полученные траектории дегазации для данного интервала температур, по-видимому, будут близки. Данное ограничение подразумевает также, что модельная кристаллизация гранитного расплава имеет эвтектоидный характер, т.е. при незначительном изменении температуры, а также при постоянном наборе и соотношении кристаллизующихся минеральных фаз.

3. Ограниченность интервала давлений от 0.3-0.5 до 3-4 кбар, которая обусловлена ограниченностью имеющихся экспериментальных и термодинамических данных. За пределами этого интервала результаты моделирования становятся значительно менее надежными.

4. При моделировании процессов кристаллизационной дегазации валовые коэффициенты распределения Zn между кристаллической фазой и расплавом $D(\text{Zn})^{s/m}$ принимаются постоянными.

Несмотря на указанные выше ограничения, модель позволяет проанализировать влияние основных факторов, оказывающие влияние на концентрацию Zn во флюиде, а также степень его извлечения из расплава в процессе дегазации гранитных магм, содержащих H₂O и Cl.

4.2.2. Декомпрессионная дегазация

Изменение состава флюидной фазы в ходе декомпрессионной дегазации при подъеме магмы к поверхности (T ≈ const) независимо от глубины начала дегазации демонстрирует одну общую тенденцию. Первые самые глубинные порции образующегося флюида обогащены хлором, а также Zn и Pb. Например, для расплавов с исходными содержаниями 0.2 мас.% Cl, 5.5-7.6 мас.% H₂O и 100 ppm Zn и Pb, дегазация которых начинается при 2-3 кбар, концентрации Cl в первых порциях флюида достигают 4 - 6 т, а Zn и Pb соответственно 1200-1400 и 400-600 ppm (рис. 4.2). С понижением давления концентрации Cl и металлов во флюиде уменьшаются, особенно резко в том случае, если дегазация протекает в открытых условиях с удалением флюида из системы. На первых глубинных этапах декомпрессионной дегазации в открытых условиях из расплава извлекается наибольшее количество рудных элементов. Для случая, показанного на рис. 4.2, когда дегазация начинается при 3 кбар, количество Zn, экстрагируемого флюидом из расплава в открытых условиях при снижении P от 3 до 2.5 кбар, составляет ~ 45 % от всей массы Zn, которая извлекается флюидной фазой из расплава при его подъеме в интервале P от 3 до 0.5 кбар. Доля извлечения Pb на первых этапах дегазации в открытых условиях

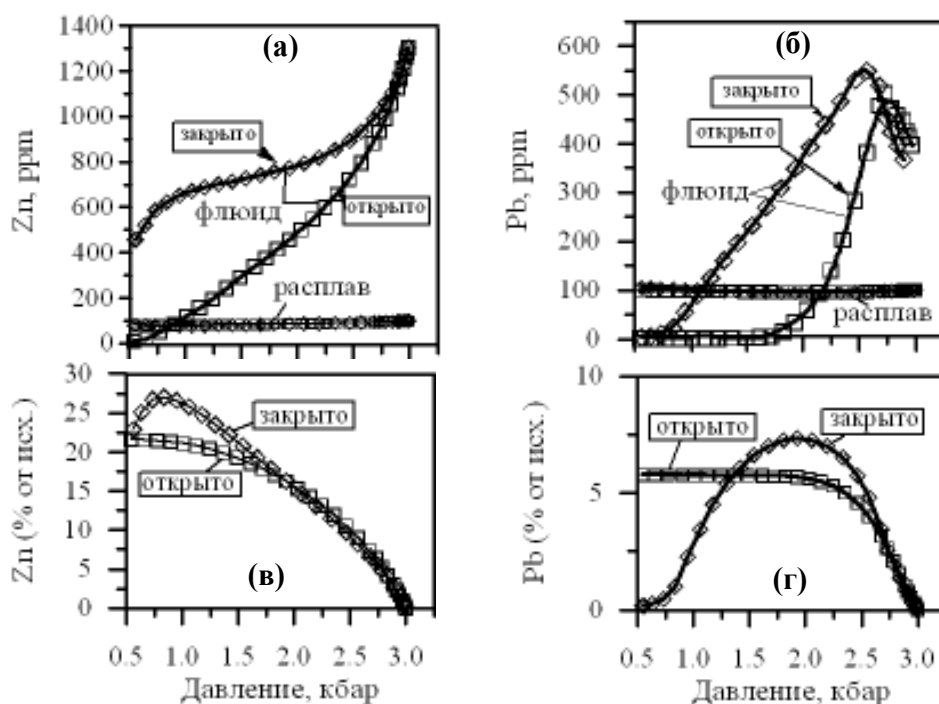


Рис.4.2. Поведение Zn и Pb при декомпрессионной дегазации гранитного расплава, содержащего 7.6 мас.% H_2O , 0.2 мас.% Cl, 100 ppm Zn и Pb. а, б – изменение концентрации Zn (а) и Pb (б) во флюиде и расплаве; в, г – степень извлечения Zn (в) и Pb (г) из исходного расплава.

в интервале 3-2.5 кбар еще выше и достигает ~ 70%. Для исходных расплавов, имеющих одинаковые концентрации H_2O , а также Zn и Pb, степень извлечения этих металлов флюидами при декомпрессии тем выше, чем выше в исходном расплаве концентрация Cl.

Рис. 4.3 демонстрирует количества Zn и Pb в тоннах, которое может быть извлечено из расплава магматогенными флюидами на разных этапах декомпрессионной дегазации расплава объемом в 1 млн куб.м., с исходными содержаниями рудных элементов 100 ppm.

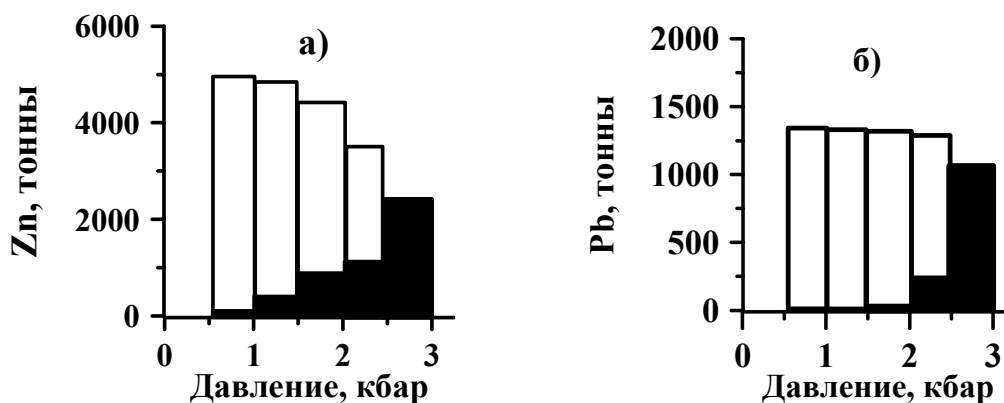


Рис.4.3. Количества Zn (а) и Pb (б), экстрагируемые флюидной фазой при декомпрессионной дегазации расплава в открытых условиях. Масса расплава $2,3 \times 10^9$ тонн (объем 10^6 м³), исходные концентрации: 0,2 мас.% Cl, 7,6 мас.% H_2O , 100 ppm Zn и Pb. Залитые столбики - количество металла, выделившегося в данном интервале давлений. Пустые столбики - суммарное количество металла, выделившегося на данном этапе подъема расплава.

Показан тот же случай дегазации расплава в открытых условиях, что и на рис. 4.2. Если вся образующаяся флюидная фаза по мере подъема расплава к поверхности удаляется из магмы, то наиболее продуктивной в отношении рудных компонентов, являются флюиды, выделяющиеся на относительно больших глубинах.

4.2.3. Кристаллизационная дегазация.

Характер изменения концентраций Cl, Zn и Pb во флюиде в ходе кристаллизационной дегазации ($P \approx \text{const}$) существенно зависит от давления, при котором идет кристаллизация, валового коэффициента распределения металла между кристаллами и расплавом $D(\text{Me})^{s/m}$, степени открытости системы. Дегазация насыщенного флюидом расплава *в процессе кристаллизации на относительно больших глубинах* ($P \geq 1.5-2$ кбар) сопровождается снижением концентраций Cl, Zn и Pb во флюиде, особенно резким в открытых условиях. При этом, чем выше $D(\text{Me})^{s/m}$, тем быстрее уменьшается концентрация рудных элементов во флюиде. Как и в случае декомпрессионной дегазации, большая часть рудного компонента в процессе кристаллизационной дегазации извлекается на первых ее этапах. На рис. 4.4 показан случай дегазации при 2 кбар расплава с исходными концентрациями 0.2 мас.% Cl, 5.7 мас.% H_2O и 100 ppm рудного элемента. В открытых условиях вместе с флюидной фазой, выделяющейся из магмы при образовании первых 20 % кристаллов, выносятся ~ 50 % Zn и более 75 % Pb от суммарного количества металла, которое флюид способен извлечь при практически полной раскристаллизации исходного расплава (>90%).

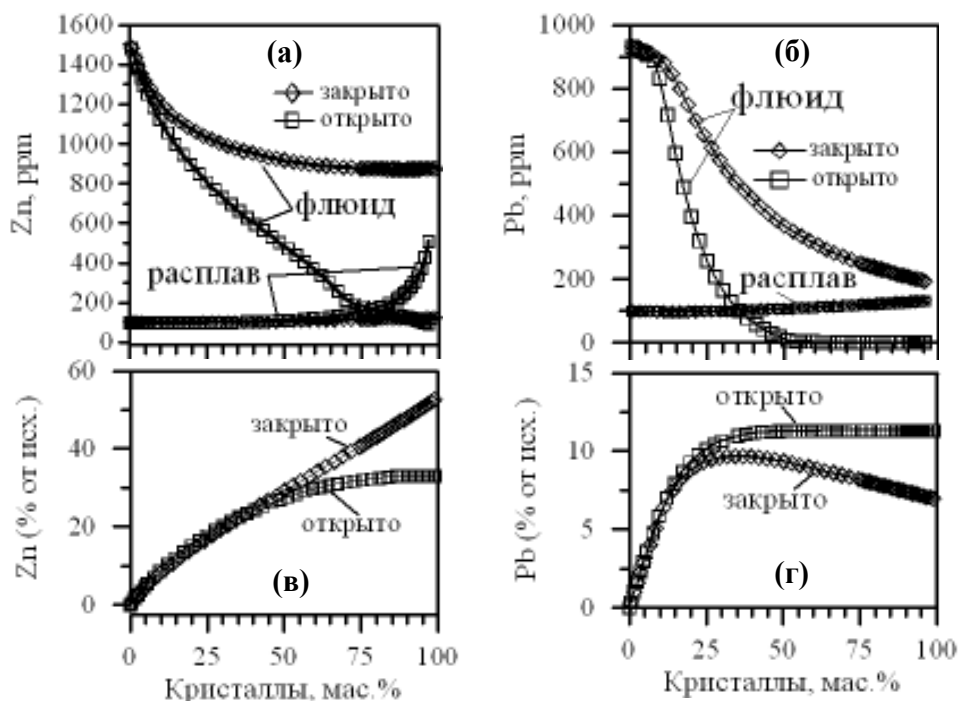


Рис. 4.4. Поведение Zn и Pb в процессе кристаллизационной дегазации гранитного расплава при постоянном давлении 2 кбар. Исходный расплав содержит 5.7 мас.% H_2O , 0.2 мас.% Cl, 100 ppm Zn и Pb. а, б – изменение содержания Zn (а) и Pb (б) во флюиде и расплаве; в, г – степень извлечения Zn (в) и Pb (г) из исходного расплава. (Коэффициенты распределения Zn и Pb кристаллы/расплав в ходе кристаллизации постоянны: $D(\text{Zn})^{s/m} = 0.4$, $D(\text{Pb})^{s/m} = 1.2$).

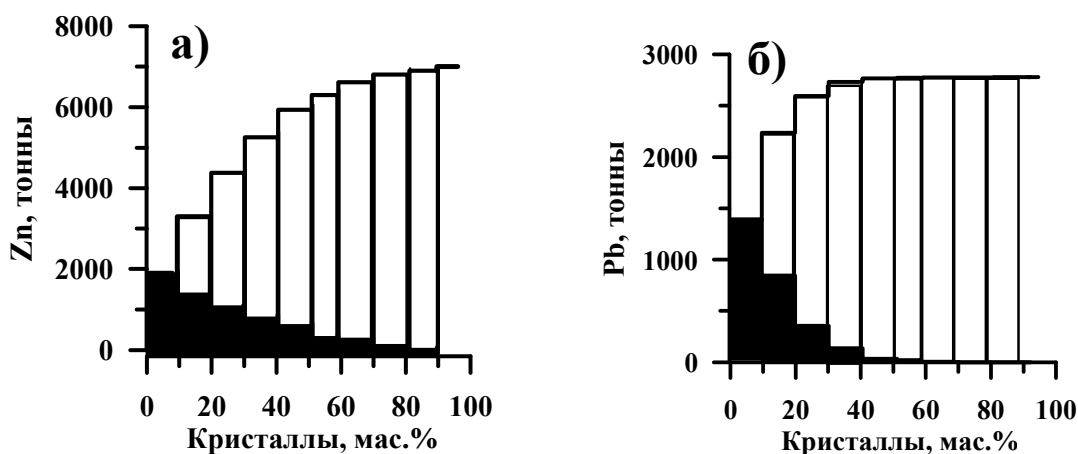


Рис.4.5. Количество Zn, экстрагируемое флюидной фазой при кристаллизационной дегазации расплава в открытых условиях при давлении 2 кбар. Масса расплава $2,3 \times 10^9$ тонн (объем 10^6 м³), исходные концентрации: 0,2 мас.% Cl, 5,8 мас.% H₂O, 100 ppm Zn. Коэффициенты распределения кристаллы/расплав постоянны $D(\text{Zn})^{s/m} = 0,6$. Залитые столбики - количество металла, выделившегося вместе с флюидом в данном интервале кристаллизации, равном ~ 10 %. Пустые столбики - суммарное количество металла, выделившегося на данном этапе кристаллизации.

Рис. 4.5 демонстрирует количества Zn и Pb в тоннах, которые могут быть извлечены магматогенными флюидами на разных этапах кристаллизационной дегазации расплава объемом в 1 млн куб.м. на глубине, соответствующей 2 кбар. Показан тот же случай, что и на рис. 3. Если вся образующаяся флюидная фаза по мере кристаллизации расплава удаляется из магмы, то наиболее продуктивными в отношении рудных компонентов, являются флюиды выделяющиеся на первых стадиях кристаллизационной дегазации.

Если кристаллизационная дегазация насыщенных флюидом расплавов происходит на относительно малых глубинах при $P \leq 1$ кбар, характер поведения рудных компонентов в процессе дегазации по сравнению с высокими давлениями существенно меняется. Концентрации Cl, а также Zn и Pb во флюиде в ходе кристаллизации увеличиваются как в закрытых, так и в открытых условиях. В связи с этим и степень извлечения рудных элементов возрастает с каждой последующей порцией флюида, отделяющейся от магмы. Повышение концентрации Cl во флюиде может привести на определенной стадии кристаллизации к образованию гетерогенного флюида, состоящего из водной фазы (aq) и хлоридной жидкости (lq). Коэффициенты распределения Zn, Pb между lq и силикатным расплавом почти на порядок выше, чем коэффициенты распределения этих элементов между aq, равновесным с lq, и расплавом. Поэтому при дегазации в условиях открытой системы с появлением lq концентрация этих элементов в общей флюидной фазе (aq+lq) существенно увеличивается и, соответственно, резко возрастает степень их экстракции из расплава (рис.4.6).

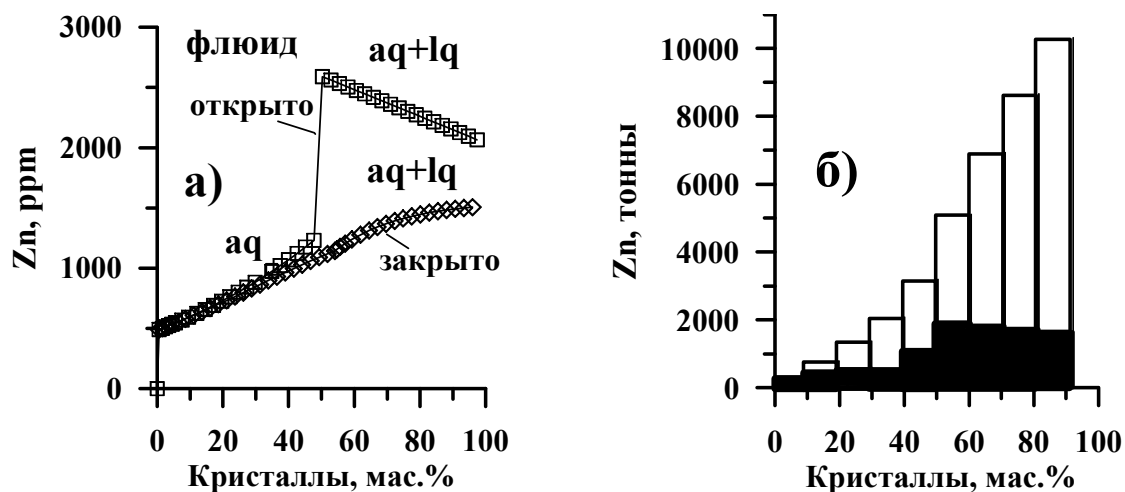


Рис.4.6. а – Изменение концентрации Zn во флюиде в процессе кристаллизации при $P = 0,6$ кбар расплава с исходными концентрациями 0,15 мас.% Cl, 2,9 мас.% H_2O , 100 ppm Zn. б - Количество Zn, извлекаемого флюидной фазой при кристаллизационной дегазации гранитного расплава в открытых условиях при 0,6 кбар. Расчеты выполнены для расплава с массой $2,3 \times 10^9$ тонн и с исходными концентрациями 0,15 мас.% Cl, 2,9 мас.% H_2O , 100 ppm Zn. При расчетах принято $D(Zn)_s/m = 0,6$ и $D(Zn)_{lq/aq} = 10$. Остальные обозначения те же, что и на рис.4.5.

4.2.3. Основные выводы.

1. Разработанный комплекс компьютерных программ позволяет моделировать межфазовое распределение летучих компонентов (H_2O , Cl), а также рудных «хлорофильных» элементов (на примере Zn и Pb) в процессе декомпрессионной и кристаллизационной дегазации расплавов гранитного состава в диапазоне давлений от 0.3-0.5 до 3-4 кбар. Модельные расчеты дают возможность выявить ряд важных закономерностей в формировании состава магматических флюидов в зависимости от содержания летучих в исходном расплаве, глубины, на которой происходит дегазация, соотношения кристаллизующихся минеральных фаз, степени открытости системы в отношении флюидной фазы. Они позволяют количественно оценить возможные масштабы выноса рудного элемента из магм в процессе их дегазации на разных глубинах.

2. Численное моделирование влияния различных физико-химических факторов на масштабы выноса Zn, Pb флюидной фазой позволяют выделить две наиболее благоприятные обстановки для формирования магматических флюидов с высокими концентрациями Cl, а также Zn и Pb, которые способны извлекать из гранитных магм значительные количества металлов. Это, во-первых, начальные этапы дегазации насыщенных флюидом магм на больших глубинах ($P \geq 2-3$ кбар), вызванной снижением давления или кристаллизацией, и, во-вторых, кристаллизация магм в приповерхностных магматических камерах ($P < 1-1,5$ кбар), которая может сопровождаться образованием в процессе дегазации высоко-хлоридных солевых жидкостей. Количество выносимых рудных элементов существенным образом зависит от концентрации летучих компонентов в исходном расплаве (для Zn и Pb в первую очередь от концентрации Cl), а также от эффективности механизма сепарации и удаления флюидной фазы из магматической системы на разных этапах ее дегазации.

3. На примере цинка показано, что количество рудных компонентов, извлекаемых флюидной фазой при кристаллизационной дегазации гранитных магм, может существенным образом зависеть от состава кристаллизующихся минеральных фаз, особенно, на заключительных этапах кристаллизации. В процессе глубинной дегазации при одних и тех же исходных РТХ условиях флюидная экстракция Zn из лейкократовых

гранитных магм должна быть более значительной по сравнению с более железистыми гранитами, при кристаллизации которых образуются минеральные ассоциации, содержащие повышенное количество темноцветных минералов биотита и Fe-Ti оксидов.

4. Балансовые расчеты межфазового распределения Zn в процессах дегазации демонстрируют максимальные количества металла, которые могут быть извлечены из магм вместе с флюидной фазой. Они подтверждают сделанное ранее общее заключение о том, что количества металлов, выносимых флюидной фазой из гранитных магм, имеющих средние концентрации Zn (20-40 ppm), могут быть вполне достаточными для образования в последующем крупных месторождений (*Рябчиков, 1975; Hedenquist, Lowenstern, 1994, и др.*). Вместе с тем необходимо отметить, что количество выносимых рудных элементов существенным образом зависит от двух факторов: во-первых, от концентрации летучих компонентов (для таких элементов как Zn в первую очередь от концентрации Cl) и, во-вторых, от конкретного механизма отделения флюидной фазы от магмы на разных этапах ее дегазации. В целом можно сделать вывод, что «геохимическая специализация» магм, способность отделяющихся от них магматических флюидов быть источником рудных компонентов при образовании крупных месторождений определяется не столько исходной концентрацией рудных элементов, сколько исходным содержанием летучих компонентов, а также динамикой выделения флюидной фазы в ходе дегазации магм при их подъеме к поверхности и кристаллизации.

4.3. РЗЭ в магматогенных флюидах, образующихся при подъеме гранитных расплавов к поверхности Земли

Вариации редкоземельных элементов в изверженных породах магматических серий являются важным геохимическим индикатором при выяснении источника и условий образования первичных магматических расплавов, путей их дальнейшей эволюции (*Балашов, 1976; Hanson, 1980; Kemp, Hawkesworth 2003, и др.*). При интерпретации геохимических данных по содержанию РЗЭ в гранитоидах и других изверженных породах основное внимание, как правило, уделяется процессам кристаллизации – перераспределению этих элементов между расплавом и кристаллизующимися минеральными фазами. Влияние флюидно-расплавных взаимодействий и, в частности, процессов дегазации магм на поведение РЗЭ в магматическом процессе остается пока мало изученным.

Результаты экспериментальных исследований флюидно-магматических равновесий при высоких давлениях демонстрируют существенную зависимость коэффициентов распределения РЗЭ между водной флюидной фазой и гранитными расплавами ($D(\text{REE})^{v/m}$) от содержания Cl в системе (*Flynn R. T., Burnham C. W., 1978; Малинин, Кравчук, 1991; Reed et al., 2000; и др.*). С повышением концентрации хлора во флюидной фазе ($C(\text{Cl})^V$) происходит увеличение $D(\text{REE})^{v/m}$, что свидетельствует о нахождении редкоземельных элементов во флюиде, главным образом, в виде хлоридных комплексов. Добавление к хлорсодержащему водному флюиду других летучих компонентов не оказывает заметного влияния на $D(\text{REE})^{v/m}$. Таким образом, поведение РЗЭ при дегазации гранитных магм должно быть тесным образом связано с поведением хлора.

4.3.1. Модель поведения РЗЭ при дегазации.

Расчеты по распределению летучих компонентов H_2O , Cl и РЗЭ между расплавом и флюидом в процессе декомпрессионной дегазации гранитных расплавов проводились с помощью созданной нами компьютерной модели, которая включает два основных программных блока. Первый из них позволяет рассчитывать равновесные содержания H_2O и Cl в сосуществующих расплавах и флюидах, образующихся в ходе дегазации исходного гранитного расплава с заданными концентрациями H_2O и Cl при снижении давления в

системе. Второй программный блок предназначен для расчета концентраций РЗЭ в сосуществующих равновесных фазах - расплаве и хлорсодержащем водном флюиде, образующихся в процессе декомпрессионной дегазации исходного гранитного расплава с заданными концентрациями H_2O , Cl и РЗЭ (Lukanin, Dernov-Pegarev. 2007). В его основу положены эмпирически установленные зависимости $D(REE)^{v/m}$ от концентрации Cl во флюиде для каждого из рассматриваемых редкоземельных элементов. Расчеты могут выполняться с произвольно выбранным шагом снижения давления в условиях закрытой или открытой системы. В данной компьютерной версии модели дегазации для расчетов межфазового распределения РЗЭ между флюидом и расплавом за основу были взяты наиболее надежные экспериментальные определения $D(REE)^{v/m}$, выполненные Ридом с соавторами (Reed et al., 2000) для одного состава гранитного расплава при 2 кбар и $800^\circ C$ с использованием единой методики анализа для всех изученных элементов, которые составляют почти полный ряд РЗЭ: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Yb, Lu.

4.3.2. Изменение концентрации и спектра РЗЭ в магматических флюидах

Полученные нами результаты по компьютерному моделированию дегазации гранитных расплавов, содержащих H_2O и Cl, показывают, что концентрация и спектр РЗЭ во флюидной фазе, образующейся при снижении давления ($0.5-3$ кбар, $800 \pm 25^\circ C$) претерпевают существенные изменения в зависимости от (1) исходного содержанием летучих компонентов (Cl, H_2O) в расплавах, (2) редокс состояния магм, (3) степени открытости системы, т.е. динамики удаления флюидной фазы из магматической системы.

Обогащенные хлором первые порции флюида, отделяющиеся от расплава на больших глубинах ($P > 2.5$ кбар), имеют относительно высокие концентрации РЗЭ. При $C(Cl)^V \geq 4m$ концентрация каждого элемента во флюиде превышает их концентрацию в расплаве. Если исходные концентрации РЗЭ в расплаве были одинаковыми, то флюидная фаза характеризуется относительно равномерным спектром РЗЭ с общей тенденцией понижения концентрации элемента с большим атомным номером. При этом в спектре РЗЭ может наблюдаться слабо выраженная отрицательная аномалия Eu (рис.4.7).

Суммарная концентрация РЗЭ во флюидной фазе $C(REE)^V$ (также как и концентрация каждого элемента этой группы) резко падает по мере снижения давления и соответственно уменьшения во флюиде содержания хлора. Особенно сильное снижение $C(REE)^V$ имеет место на первых этапах дегазации в условиях открытой системы. При уменьшении давления ниже $1-0.7$ кбар в закрытой системе или ниже 1.5 кбар в открытой системе, соответственно, $C(REE)^V$ стабилизируется и остается примерно на постоянном уровне значительно более низком, чем в расплаве, находящемся в равновесии с флюидом.

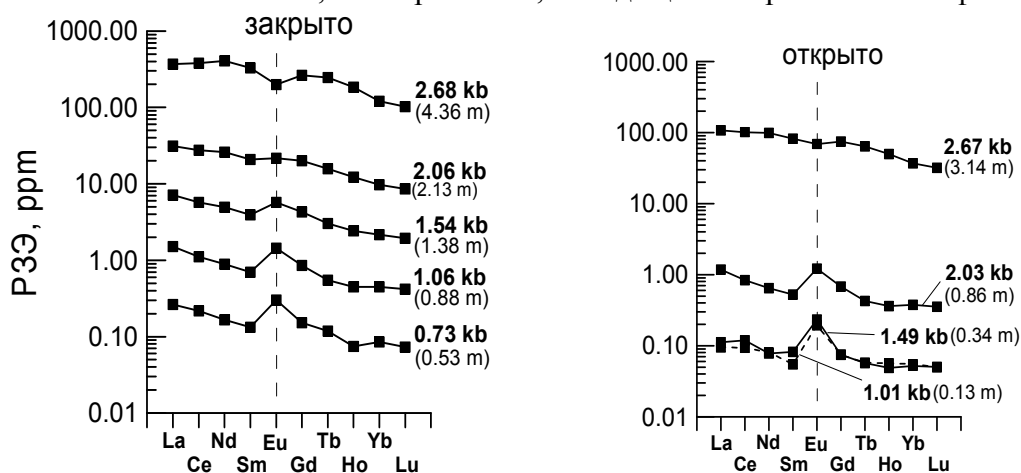


Рис. 4.7. Концентрации РЗЭ во флюидной фазе, образующейся на разных этапах декомпрессионной дегазации гранитного расплава в закрытых (а) и открытых (б) условиях. Флюидной насыщение достигается при 3 кбар. В исходном расплаве: 7.6 мас.% H_2O , 0.25

мас.%.Cl, 100 ppm каждого из РЗЭ. Цифры у кривых – давление в кбарах, в скобках концентрация Cl.

Важно отметить, что на фоне общего уменьшения $C(\text{REE})^V$ в ходе декомпрессионной дегазации во флюиде происходит изменение соотношений концентраций Eu и других РЗЭ. Если концентрации всех РЗЭ в исходном расплаве были одинаковыми, то первые наиболее глубинные порции флюида характеризуются относительно равномерным спектром РЗЭ с общей тенденцией понижения концентрации элементов с большим атомным номером (рис.4.7). Кроме того, в спектре РЗЭ флюидной фазы на самых первых этапах дегазации может наблюдаться слабо выраженная отрицательная аномалия Eu, которая тем заметнее, чем выше во флюидах $C(\text{Cl})^V$. При понижении давления $C(\text{Eu})^V$ уменьшается несколько медленней, чем концентрации остальных РЗЭ. Вследствие этого спектр РЗЭ во флюидной фазе претерпевает существенные изменения по сравнению со спектром РЗЭ в расплаве. В ходе декомпрессии отрицательная аномалия Eu полностью исчезает, а затем меняет свой знак так, что, начиная с некоторого давления, в спектре РЗЭ появляется и становится все более ярко выраженной положительная аномалия Eu. При этом соотношение легких и тяжелых РЗЭ существенно не меняется. Давление, при котором происходит смена знака Eu аномалии, зависит от исходного содержания летучих (Cl, H₂O) в расплаве, степени открытости системы, и, как будет показано ниже, редокс состояния расплава – соотношения в нем $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$. Для случая, представленного на рис. 4.7, европиевый максимум в спектре РЗЭ появляется в условиях открытой системы при заметно более высоких давлениях (≤ 2.5 кбар), чем в закрытых условиях (≤ 1.7 кбар).

Поскольку величины коэффициентов распределения РЗЭ флюид/расплав относительно малы и практически во всем интервале дегазации значительно меньше 1, то общее количество РЗЭ, извлекаемое флюидной фазой из расплава, на разных этапах дегазации, особенно в закрытой системе, весьма невелико. Таким образом, на содержание и спектр РЗЭ в гранитном расплаве процесс декомпрессионной дегазации существенного влияния не оказывает. Вместе с тем, следует подчеркнуть, что спектр РЗЭ флюидной фазы, выделяющейся из магмы, может существенно отличаться от спектра РЗЭ магматического расплава, в первую очередь наличием в нем концентрационного европиевого максимума.

4.3.3. Причина аномального поведения Eu при дегазации магм.

Одна из важных особенностей поведения РЗЭ в процессе декомпрессионной дегазации гранитоидных расплавов, содержащих H₂O и Cl, – наличие в спектре РЗЭ образующейся флюидной фазы европиевых аномалий, величина и знак которых может варьировать по мере снижения давления. Такое аномальное поведение Eu при дегазации расплавов обусловлено тем, что зависимость коэффициента распределения Eu флюид/расплав ($D(\text{Eu})^{V/m}$) от $C(\text{Cl})^V$, установленная экспериментально (Reed et al., 2000) при постоянных PT условиях, несколько отличается от аналогичных зависимостей для других РЗЭ. Линия для европия на графике $\lg D(\text{REE})^{V/m} - \lg [C(\text{Cl})^V]$ имеет заметно меньший наклон, чем соответствующие линии для других РЗЭ (рис.4.8).

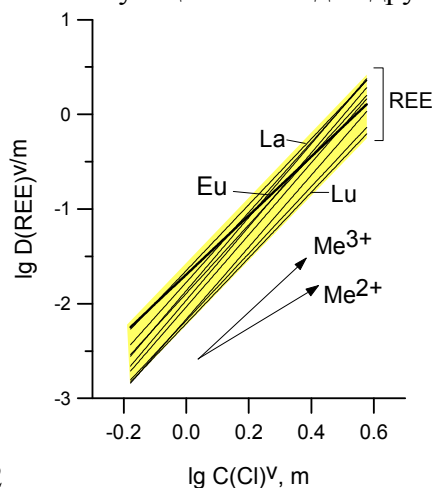


Рис. 4.8. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ (флюид/расплав) от $C(\text{Cl})^V$ по экспериментальным данным (Reed et al., 2000). Стрелками показано ожидаемое положение линий для элементов, находящихся в расплаве в двух (Me^{2+}) и трехвалентной (Me^{3+}) форме.

Вследствие этого во флюидах с высокими концентрациями хлора $D(\text{Eu})^{v/m}$ меньше чем $D(\text{Sm})^{v/m}$ и $D(\text{Gd})^{v/m}$, что приводит к появлению отрицательной Eu аномалии. При снижении концентрации хлора во флюиде $D(\text{Eu})^{v/m}$ становится больше чем $D(\text{Sm})^{v/m}$ и $D(\text{Gd})^{v/m}$, что вызывает появление во флюидной фазе положительной Eu аномалии. Следует отметить, что здесь имеются в виду аномалии Eu в спектре РЗЭ флюидной фазы по сравнению со спектром РЗЭ расплава. В том случае, если концентрации всех РЗЭ в исходном расплаве были одинаковыми, то положительные и отрицательные аномалии Eu в спектре РЗЭ флюида будут выражаться соответственно в виде положительных или отрицательных концентрационных пиков Eu. Если же в самом спектре РЗЭ исходного расплава изначально имелась положительная или отрицательная европиевая аномалия, то аномальное поведение Eu при дегазации будет выражаться в том, что либо величина, либо одновременно и знак и величина аномалии Eu во флюиде будут иными, чем в расплаве, находящемся с флюидом в равновесии.

Наблюдаемые особенности перераспределения европия между флюидом и расплавом можно объяснить тем, что Eu в отличие от остальных РЗЭ при окислительно-восстановительных условиях, характерных для магматического процесса, присутствует в кислых алюмосиликатных расплавах в двух валентных формах Eu^{3+} и Eu^{2+} , в то время как для остальных РЗЭ преобладающей формой в расплаве является REE^{3+} (Drake, 1975; Wilke, Behrens, 1999). Используя подходы, предложенные ранее в работах (Flynn R.T., Burnham C.W., 1978; Малинин, Кравчук, 1991), показано, что $D(\text{Eu})^{v/m}$ следующим образом зависит от $C(\text{Cl})^v$ и соотношения $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ в расплаве:

$$D(\text{Eu})^{v/m} = a_1 \alpha [C(\text{Cl})^v]^3 + a_2 (1 - \alpha) [C(\text{Cl})^v]^2,$$

где a_1 и a_2 константы для Eu^{3+} и Eu^{2+} , соответственно, $\alpha = \text{Eu}^{3+}/(\text{Eu}^{3+} + \text{Eu}^{2+})$, т.е. доля Eu^{3+} от общего содержания европия в расплаве.

Предлагаемая модель возникновения Eu аномалии во флюиде позволяет оценить влияние окислительного состояния европия на ее величину, которая выражается соотношением Eu/Eu^* , где Eu - реальная концентрация европия во флюиде, находящемся в равновесии с расплавом с постоянным соотношением $\text{Eu}^{3+}/(\text{Eu}^{3+} + \text{Eu}^{2+})$, а Eu^* - возможная «виртуальная» концентрация европия, которая могла бы быть в том же флюиде при условии, что в расплаве весь европий как и другие РЗЭ находятся исключительно в трехвалентной форме. На рис. 4.9 представлены расчетные траектории изменения Eu/Eu^* в зависимости от $C(\text{Cl})^v$ во флюидной фазе, образующейся при дегазации расплавов с различными постоянными значениями α . (Значения констант a_1 и a_2 были определены в первом приближении на основании экспериментальных данных по $D(\text{Eu})^{v/m}$ (Reed et al, 2000), а также имеющихся данных о соотношении $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ в природных расплавах кислого состава (Drake, 1975).

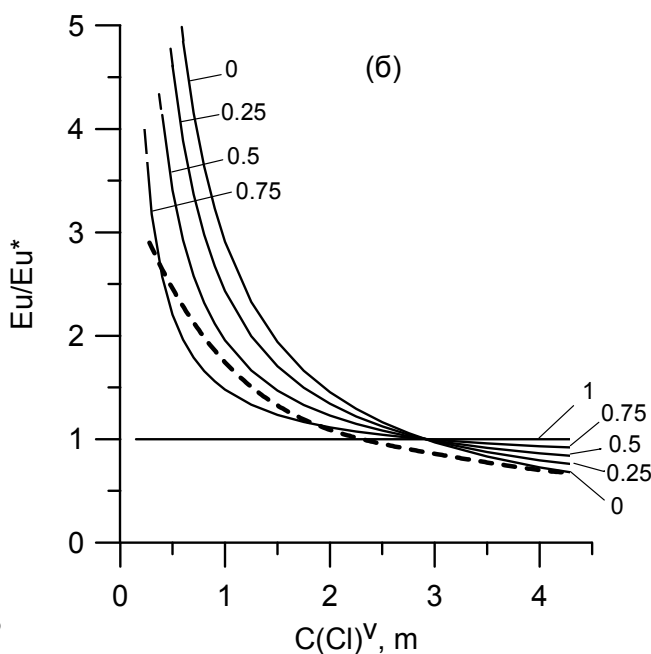


Рис. 4.9. Влияние $\text{Eu}^{3+}/(\text{Eu}^{3+} + \text{Eu}^{2+})$ на величину и знак европиевой аномалии во флюидах с различной концентрацией Cl.

Цифры – значения $\alpha = \text{Eu}^{3+}/(\text{Eu}^{3+} + \text{Eu}^{2+})$, штриховая линия – траектория по результатам численного моделирования на основании экспериментальных данных.

Расчетные данные хорошо согласуются с нашими результатами численного моделирования поведения Eu и других РЗЭ в процессе декомпрессионной дегазации, которые основаны на экспериментальных данных. Они объясняют смену знака европиевой аномалии во флюиде в ходе дегазации, которая сопровождается уменьшением $C(Cl)^v$ при снижении давления, а также пределы вариаций ее величины. Уменьшение доли Eu^{3+} в расплаве и, соответственно, понижение fO_2 в системе, усиливает аномальное поведение европия в процессе дегазации магм.

Таким образом, можно сделать вывод, что наличие в расплаве двух валентных форм европия (Eu^{3+} , Eu^{2+}) неизбежно должно приводить в процессе дегазации к появлению в спектре РЗЭ выделяющейся из расплава флюидной фазы европиевой аномалии. Ее величина (и знак) будут меняться в зависимости от степени окисленности Eu в расплаве и концентрации Cl во флюиде.

4.3.4. Некоторые геохимические следствия.

Указанные выше закономерности в поведении РЗЭ при дегазации могут иметь ряд геохимических следствий.

1. Флюидные включения, захваченных кристаллическими фазами на разных этапах подъема магм, должны варьировать по содержанию редкоземельных элементов. При этом концентрация и спектр РЗЭ во флюидных включениях может существенным образом отличаться от концентраций и спектра РЗЭ в расплаве, сосуществующим с кристаллической фазой (рис. 4.10).

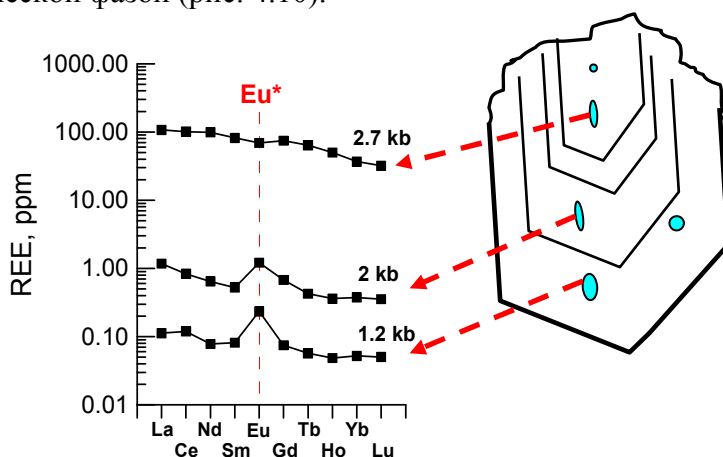


Рис. 4.10. Схема, демонстрирующая возможные вариации концентраций и спектра РЗЭ во флюидных включениях, образующихся в кристалле кварца на разных этапах подъема гранитной магмы. На графике (в левой части рисунка) показаны результаты моделирования дегазации (в условиях открытой системы) гранитного расплава с исходным содержанием 7.2% H_2O , 0.25% Cl, 100 ppm каждого из редкоземельных элементов. Цифры у кривых - давление, при котором формировались флюидные включения в кристалле.

2. Другое геохимическое следствие состоит в том, что гранитный расплав при своем подъеме к поверхности на разных глубинах может быть источником магматогенных флюидов с различным спектром РЗЭ, отличающимся от спектра РЗЭ расплавной фазы. Например, если один и тот же исходный гранитный расплав, насыщенный флюидной фазой, образует магматические камеры, располагающиеся на разных глубинах, то в этом случае состав флюида, отделяющегося от магм на разных глубинах, будет отличаться как по составу летучих компонентов, так и по содержанию и спектру РЗЭ.

4.3.5. Основные выводы.

1. При подъеме гранитных расплавов с повышенными исходными содержаниями H_2O (3.9-7.6 мас.%) и Cl (0.15-0.25 мас.%) первые порции образующейся при 2 - 3 кбар флюидной фазы обогащены хлором и имеют относительно высокие $C(REE_i)^V$, которые превышают или сравнимы с концентрацией РЗЭ в исходном расплаве. С понижением давления концентрации Cl и РЗЭ во флюиде быстро падают, особенно резко в условиях открытой системы. В интервале 1.5 - 0.5 кбар в уже обедненных хлором флюидах $C(REE_i)^V$ стабилизируются на уровне, который на 2-3 порядка ниже концентраций РЗЭ в сосуществующем с флюидом расплаве.

2. Количество РЗЭ, извлекаемое флюидами из расплава в процессе декомпрессионной дегазации в открытых условиях, несколько выше, чем в закрытых. Однако, и в том и в другом случае это не оказывает существенного влияния на содержание и спектр РЗЭ в расплаве.

3. Уменьшение в ходе дегазации $C(Cl)^V$ и $C(REE_i)^V$ сопровождается изменением спектра РЗЭ во флюиде относительно спектра РЗЭ в расплаве. На всех стадиях дегазации флюидная фаза характеризуется более высокими отношениями легких к тяжелым РЗЭ. Кроме того в спектре РЗЭ флюида по сравнению с расплавом возникает европиевая аномалия, знак и величина которой меняются в процессе дегазации. В обогащенных хлором флюидах, образующихся на первых глубинных этапах дегазации, в спектре РЗЭ может присутствовать относительно слабая отрицательная Eu аномалия. В ходе дегазации при дальнейшем снижении давления и $C(Cl)^V$ она сменяется положительной, величина которой при снижении давления возрастает.

4. Аномальное поведение Eu при дегазации H_2O - и Cl -содержащих гранитных расплавов обусловлено, главным образом, тем, что европий при окислительно-восстановительных условиях, характерных для магматических процессов, присутствует в расплавах в двух валентных формах Eu^{3+} и Eu^{2+} , в то время как для остальных РЗЭ доминирующей формой в расплаве является $(REE)^{3+}$. Знак и величина Eu аномалии во флюиде на разных этапах (глубинах) дегазации зависит не только от $C(Cl)^V$, но и от соотношения Eu^{3+}/Eu^{2+} в расплаве, которое определяется окислительно-восстановительными условиями в магматической системе. При данной концентрации Cl во флюиде аномальное поведение Eu проявляется тем сильнее, чем ниже fO_2 и, соответственно, выше доля Eu^{2+} в расплаве.

5. Один и тот же насыщенный летучими гранитный расплав, внедрившись в магматические камеры, располагающиеся на разных глубинах, может являться источником флюидов с различным содержанием и спектром РЗЭ, существенно отличающимся от спектра магматического расплава. Изменчивость состава флюидной фазы, образующейся в процессе декомпрессионной дегазации, в отношении концентраций и спектра РЗЭ может проявляться в вариациях составов флюидных включений в минералах-вкрапленниках, формирующихся в процессе подъема и дегазации магм.

5. Заключение

а) Формирование металлического ядра и сопряженное с ним крупномасштабное плавление силикатной части Земли являются ранними механизмами химической дифференциации мантии, которые должны были бы оказать влияние на окислительно-восстановительное состояние и состав летучих компонентов планетарного вещества. Понимание их природы имеет исключительное значение для выяснения последующих путей эволюции Земли. Это плавление происходило в присутствии металлической фазы железа и, соответственно, при низких значениях fO_2 . Экспериментальные исследования растворимости соединений Н-С-N-O в магматических расплавах в области устойчивости металлического Fe вскрыли важную особенность окислительно-восстановительных реакций в силикатных жидкостях, которая не имела достаточного экспериментального подтверждения. Показано, что в области стабильности Fe-Si металлической фазы при давлениях, соответствующих глубинам 100–150 км плавление приводит к формированию силикатных жидкостей, содержащих Н и С как в окисленной (H_2O , OH^- , CO_3^{2-}), так и в восстановленной формах (H_2 , CH_4 , SiC , C), а также азота в форме NH_3 и частично в молекулярной форме. Соотношения между ними находятся в существенной зависимости от fO_2 .

б) Установленные свойства восстановленных расплавов позволяют предполагать, что эволюция режима кислорода при многостадийном формировании металлического ядра Земли (*Galimov, 2005*) сопровождалась принципиальным изменением характера магматического переноса летучих соединений углерода, водорода и азота из недр планеты к ее поверхности. В рамках этих представлений раннее плавление мантии в присутствии металлической фазы (Fe-Si) приводило к образованию восстановленных расплавов, главными летучими соединениями которых являлись CH_4 и H_2 с подчиненными количествами окисленных форм водорода (OH^- , H_2O), а также азота в форме NH_3 и частично N_2 . На второй стадии формирования ядра, когда оно вступило в химическое взаимодействие с силикатной мантией, глобальное повышение химического потенциала кислорода в теле планеты привело к формированию в расплавах окисленных фаз С и Н (H_2O , CO_2). С этой стадией эволюции мантии связывается изменение составов газов высокотемпературного вулканизма в сторону увеличения в них содержания H_2O и CO_2 с подчиненными количествами CH_4 и H_2 . Растворимость азота резко понижается ввиду преобладания молекулярного механизма вхождения в расплав (N_2)

в) Высокоскоростные ударные процессы являются другим важным фактором, оказывающим влияние на режим летучих и окислительно-восстановительное состояние ранней Земли. Они приводят к плавлению и испарению больших объемов пород у поверхности, вызывая существенную химическую дифференциацию планетарного вещества. Изучение процессов испарения железосодержащих расплавов, равновесных с металлической фазой, а также валентного и структурного состояния железа в тектитах может привести к более глубокому пониманию тех окислительно-восстановительных условий, которые создавались при сверхскоростных соударениях железных и железно-каменных метеоритов с приповерхностным веществом растущей Земли.

Список использованных источников

- Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А.* Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 357 с.
- Арискин А.А., Борисов А.А., Бармина Г.С.* Моделирование равновесия железо-силикатный расплав в базальтовых системах // *Геохимия.* - 1992. - № 9. - С.1231-1240.
- Базилевский А.Т., Иванов Б.А., Флоренский К.П. и др.* Ударные кратеры на Луне и планетах. М.: Наука, 1983. 226 с.
- Безмен, Н.И., Жариков, В.А., Завельский, В.О., Кошемчук, С.К., Сук, Н.И.* Система альбит-водород-вода: растворимость флюидных компонентов (P=2 кбар, T=1200°C). *Геохимия* - 1990. - № 5. - С. 640-648.
- Борисов А.А.* Температурная зависимость редокс равновесий с участием элементов переменной валентности в модельных и природных расплавах. *Геохимия.* N 5. С. 706-714. 1988.
- Борисов А.А., Шапкин А.И.* Новое эмпирическое уравнение зависимости отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в природных расплавах от их состава, летучести кислорода и температуры // *Геохимия.* 1989. №6. С. 892-898.
- Бычков А.М., Борисов А.А.* Влияние температуры и летучести кислорода на структурное и валентное состояние ионов Fe в риолитовых расплавах. *Геохимия.* №11. Стр. 1507-1511. 1992.
- Воловецкий М.В., Русаков В.С., Луканин О.А.* Мессбауэровские исследования валентного и структурного состояния атомов железа в тектитах, импактитах и обсидианах // *Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Материалы Международной научной конференции. Казань, Республика Татарстан, Россия. 27-29 сентября 2005 г.* С. 48-50.
- Галимов Э.М.* Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. - М.: УРСС, 2001. - 256 с.
- Даркен Л.С., Гурри Р. В.* Физическая химия металлов. М.: "Металлургиздат". 1960. 582 с.
- Есин О.А.* Электролитическая природа жидких шлаков. Свердловск, 1946. 41 с.
- Кадик А.А.* Восстановленные флюиды мантии: связь с химической дифференциацией планетарного вещества. *Геохимия.* 2003. № 9. 928-940.
- Кадик А.А.* Режим летучести кислорода в верхней мантии как отражение химической дифференциации планетарного вещества. *Геохимия.* 2006. № 1. С. 63-79.
- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И.* Вода в магматических расплавах. М. Наука. 1971.
- Кадик А.А., Луканин О.А.,* Пути дегазации мантии при ее плавлении: изменение окислительно-восстановительного и флюидного режимов базальтовых магм при их движении к поверхности Земли. *Геохимия,* 1985. №.2, 163-178.
- Кадик А.А., Луканин О.А., Жаркова Е.В., Фельдман В.И.* Режим кислорода и водорода (воды) при формировании тектитов.// *Геохимия,* 2003, № 9. С. 950-967
- Кадик А.А., Литвин Ю.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г.* Растворимость водорода и углерода в восстановленных магмах ранней мантии Земли. *Геохимия.* 2006. № 1. С. 38-53.
- Каратаева Н.Н., Полосин Ф.В., Малышева Т.В.* Валентное и координационное состояние железа в тектитах и импактитах // *Геохимия* 1985 , № 6. С. 899-903

- Каргальцев А.А., Воловецкий М.В., Кадик А.А., Луканин О.А.* Высокотемпературная печь с регулируемым режимом кислорода для исследования фазовых и окислительно-восстановительных реакций в силикатных и оксидных системах при 1 атм. *Геохимия*. №7. 2009. Стр. 769-774.
- Кравчук И.Ф., Иванова Г.Ф., Варезкина Н.С., Малинин С.Д.* Фракционирование редкоземельных элементов в кислых флюидно-магматических системах // *Геохимия*. 1995. №3. С. 377- 385.
- Куликов И.С.* Термическая диссоциация соединений. М. Изд-во "Металлургия". 1969. 576с.
- Куликов И.С.* Термодинамика оксидов. Справочник. М. 1986. 344 с.
- Литвин Ю.А.* К методике исследования при высоком давлении фазовых равновесий с участием железосодержащих магматических расплавов. // *Геохимия*. - 1981. - № 8. - С. 1234-1242.
- Луканин О.А.* Поведение хлора и воды при дегазации гранитных магм. // XIV Российское совещание по экспериментальной минералогии. ИЭМ, Черноголовка, 2001. С. 56.
- Луканин О.А.* Распределение цинка между флюидом, расплавом и кристаллическими фазами в процессе дегазации гранитных магм, содержащих воду и хлор // В кн. Экспериментальные исследования эндогенных процессов. Памяти академика В.А.Жарикова. Черноголовка, 2008. С.110-123.
- Луканин О.А.* Влияние окислительно-восстановительных условий на аномальное поведение Eu при декомпрессионной дегазации гранитоидных магм, содержащих H₂O и Cl //Десятая Международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», Москва, 29-29 октября 2009г. Материалы конференции. С.246-250.
- Луканин О.А., Дернов-Пегарев В.Ф.* Дегазация водосодержащих гранитных магм: поведение хлора и некоторых рудных элементов (Zn, Pb) при формировании магматогенных флюидных фаз // В сб. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ».М: ГЕОС. 2002. С. 186-188.
- Луканин О.А., Дернов-Пегарев В.Ф.* Поведение редкоземельных элементов в процессе дегазации гранитных магм, вызванной снижением давления при их подъеме к поверхности Земли (данные численного моделирования) // Материалы VIII Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва, 9-11 октября 2007 г. С. 80-84.
- Луканин О.А., Дернов-Пегарев В.Ф.* Изменение концентрации и спектра РЗЭ в магматогенных флюидах, образующихся при подъеме гранитных расплавов к поверхности Земли // *Геохимия магматических пород*. Материалы XXV Всеросс. Семинара с участием стран СНГ. Школа «Щелочной магматизм Земли». Санкт-Петербург 23-26 мая 2008 г. С. 97-98
- Луканин О.А., Русаков В.С., Котельникова А.А., Кадик А.А.* Валентное и структурное состояние атомов железа в базальтовых расплавах при давлениях до 5 кбар.// *Петрология*. 2002. Т. 10. № 4. С. 339-363.
- Малинин С.Д., Кравчук И.Ф.* Распределение элементов в равновесиях с участием флюидов // В кн. Борисов А.А. и др. «Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах». (Глава 2.) М.: Наука. 1991. С. 57-117.
- Малинин С.Д., Кравчук И.Ф.* Поведение хлора в равновесиях силикатный расплав - воднохлоридный флюид" // *Геохимия*. 1995. N.8. С. 1110-1130.

- Маркова О.М., Яковлев О.И., Семенов Г.А., Белов А.Н.* Некоторые общие результаты экспериментов по испарению природных расплавов в камере Кнудсена // *Геохимия*, 1986. № 11 с.1559-1568.
- Николаев Г. С., Борисов А.А., Арискин А.А.* Расчет соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в магматических расплавах: тестирование и дополнительная калибровка эмпирических уравнений для различных петрохимических серий // *Геохимия*. 1996. № 8. С. 713-722.
- Николаев В.И., Русаков В.С.* Мессбауэровские исследования ферритов. – М: Изд-во Моск. Ун-та. 1985. – 224с.
- Ожегов П.И., Глотов В.А., Мерзляков А.В., Сурков Ю.А, Тобелко К.И., Шавалеевский И.Д.* Изменение валентного состояния железа в базальтах при испарении в вакууме // *Геохимия*. 1973. N 8. С. 1229-1232.
- Поляков В.Б., Арискин А.А.* Моделирование состава и пропорций анионов в полимеризованных силикатных расплавах (метод Монте-Карло) // *Физика и химия стекла*. Т. 34. № 1. С. 66-80.
- Райт А.К.* Дифракционные исследования стекол: первые 70 лет // *Физика и Химия стекла*. 1998. Т. 24, №3. С. 218-265.
- Русаков В.С.* Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2000. – 431с.
- Рябчиков И.Д., Соловова И.П., Соболев Н.В., Соболев А.В., Богатиков О.А., Алешин В.Г., Ващенко А.Н.*, 1986. Азот в лампроитовых магмах. Доклады АН, том 388, 976-979.
- Слуцкий А.Б.* Установка для геохимических исследований в условиях сверхвысоких давлений и повышенных температур. / В сб. Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. - М.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. - С. 212–215.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ* (Под редакцией Глушко В.П., Гурвича Л.В. и др.). тт. I - IV. 1978-1982.
- Торопов Н.А., Базарковский В.В., Бондарь Н.А., Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл - кислородные соединения силикатных систем. Л. Изд-во "Наука"ю 1970. 372 с.
- Фельдман В.И.* Петрология импактитов. М.: Изд-во МГУ. 1990. 299 с.
- Фельдман В.И., Сазонова Л.В.* Условия образования и затвердевания импактного расплава в астроблеме Жаманшин // *Петрология*. 1993. Т. 1. № 6. С. 648-662
- Флоренский П.В.* Метеоритный кратер Жаманшин (Северное Приаралье) и его тектиты и импактиты // *Известия АН СССР. Серия геол.* 1975. Т 10. С. 73-86.
- Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современные представления о строении стекол и их свойствах. – Л.: Наука. 1974.
- Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В.* Проблемы окисления и восстановления в ударном процессе//*Геохимия*. 1992. N 12. С. 1359 - 1370.
- Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В.* Роль ударно-испарительной дифференциации на стадии аккреции Земли // *Геохимия*, 2000. - № 10. - С. 1027-1045.
- Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В., Влотска Ф., Хут Й.* Экспериментальное изучение факторов, определяющих состав лунного реголита //*Геохимия*. 2003. N 5. С. 467-481.
- Abe, Y.* Physical State of Very Early Earth // *Lithos*. 1993. - V. 30 - P. 223-235.

- Allegre, C.J., Poirier, J.-P., Hulmer, E., Hofman, A.W.* The chemical composition of the Earth // Earth Planetary Science Letters -1995. - V. 134. - P. 515-526.
- Arculus, R.J., Delano, J.W.* Oxidation state of the upper mantle: present conditions, evolution, and controls. In: Mantle Xenoliths Chichester / Ed. P. H. Nixon - England, Wiley. - 1987. - P. 119-124.
- Arculus, R.J.* Oxidation status of the mantle: past and present // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. - 1985 - V. 13. - P. 75-95.
- Bai T.B., Koster van Groos A.F.* The distribution of Na, K, Rb, Sr,Al,Ge, Cu, W, Mo,La and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids // Geochim.Cosmochim.Acta. 1999. V.63, No 7/8. P. 1117-1131.
- Ballhaus, C., Frost, B.R.* The generation of oxidized CO₂-bearing basaltic melts from reduced CH₄-bearing upper mantle sources // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1994. - V. 58. P. 4431-4440.
- Ballhaus, C.* Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 1993 - V. 114. - P. 331-348.
- Barkatt A., Saad E.E., Adiga R., Sousanpour W., Barkatt A., Adel-Hadi M.A., O'Keefe J.A., Alterescu S.* Leaching of natural and nuclear waste glasses in sea water. //Appl. Geochem., 1989.V. 4., No 6, P. 593-603.
- Barrat J. A. Jans B.M., AmmosséJ., Rocchia R., Keller F., Poupeau G.R., Diemer E.* Geochemistry and origin of Liyan Desert glasses // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997.V.61. P.1953-1959.
- Bea F.* Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protholiths; Implications for the chemistry of crustal melts // J. Petrology. 1996. V. 37. No 3. P. 521-552.
- Bodnar R.J., Burnham C.W., Sterner S.M.* Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1000oC and 1500 bars // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. P. 1861-1873.
- Bohlen Beran A., Koeberl Ch.* Water in tektites and impact glasses by fourier-transformed infrared spectrometry // Meteoritics and Planetary Science, 1997. V. 32. P. 211-216.
- Burkhard D.J.M.* Iron-bearing silicate glasses at ambient conditions. J. Non-Cryst. Solids. Vol. 275. Pp. 175-188. 2000.
- Busigny, V., Cartigny, P., Philippot, P. and Javoy, M.* Quantitative analysis of ammonium in biotite using infrared spectroscopy // American Mineralogist. - 2004. - V. 89. - P. 1625-1630.
- Brett R.* Metallic spherules in impactite and tektite glasses // Amer. Mineral. 1967. V.52. P.721-733.
- Brett R., Sato M.* Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies. Geochimica et Cosmochimica Acta. Volume 48 (1984) Pages 111-120.
- Chao E.C.T., Dwornik E.J., Littler J.* New data on the nickel-iron spherules from Southeast Asian tektites and their implications // Geochim. Cosmochim. Acta, 1964. V.28. No 6. 971-980.
- Chao E.C.T., Dwornik E.J., Merrill C.W.* Nickel-iron spherules from the Aouelloul glass of Mauritania, Africa // Science.. 1966. V. 154. P. 759-765.
- Darken L.S., Gurry R.W.* The system iron - oxygen. I. The wüstite field and related equilibria // Amer. Chem. Sos. Journ. 1945. V. 67. No 8. P. 1398-1412.
- Database GeoRock* <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>

- Deines P., Nafziger R.H., Ulmer G.C., Woermann E.* Temperature – oxygen fugacity tables for selected gas mixtures in the system C-H-O at one atmosphere total pressure // *Bull. Earth and Mineral. Sci. Experim. Stat.* 1974. 95 p.
- Dianov, E. M., Koltashev, V.V., Klyamkin, S.N., Malosiev, A.R., Medvedkov, O.I., Plotnichenko, Rybaltovskii V.G., Rybaltovskii, A.A, Sokolov A.O., Vasiliev V.O.* Hydrogen diffusion and ortho-para conversion in absorption and Raman spectra of germanosilicate optical fibers hydrogen-loaded at 150-170MPa // *Journal of Non-Crystalline Solids.* - 2005. - V. 351 (49-51). - P. 3677–3684
- Dingwell D.B., Harris D.W., Scarf C.M.* The solubility of H₂O in melts in the system system SiO₂ - Al₂O₃ - Na₂O - K₂O at 1 to 2 kilobars // *J. Geol.* 1984. V. 92. P. 387-395.
- Drake M.J.* The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1975. V. 39. P. 55-64.
- Drake, M.J., Newsom, H.E., Capobianco, C.J.* V, Cr, and Mn in the Earth, Moon EPB and SPB and the origin of the Moon: experimental studies. *Geochimica et Cosmochimica. Acta.* - 1989. - V. 53. - P. 2101-2111.
- Dressler B.D., Reimold W.U.* Terrestrial impact rocks and glasses // *Earth-Science Reviews,* 2001, V.56, No 1-4. P. 205-284.
- Dunlap R.A., Ealman D.A., MacKay G.R.* A Mossbauer effect investigation of correlated hyperfine parameters in natural glasses (tektites) // *Journ. of Non-Crystalline Solids.* 1998, V.223, P. 141- 146.
- Duttine M. et. al.* Electron spin resonance of Fe³⁺ ion in obsidians from Mediterranean islands. Application to provenance studies. *J. Non-Cryst. Solids.* Vol. 323. Pp. 193-199. 2003.
- Eggler, D. H. & Baker, D.* Reduced volatiles in the system C-O-H: implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis / In: Akimoto, S. & Manghnani M. (eds.). - *High Pressure Research in Geophysics.* - Tokyo. Japan, Center for Academic Publications, 1982. - P. 237-250.
- Engelhardt W.v.* Chemical composition of Ries glass bombs.// *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1967. V.31. P. 1677-1689
- Engelhardt W.v., Graup G.* Suevite of the Ries crater // *Geol. Rundsch.* 1984. B. 73. S.447-481.
- Engelhardt W.v., Luft E., Arndt J., Schock H., Weiskirchner W.* Origin of moldavites // *Geochim. Cosmochim. Acta.,* 1987. V. 51. P. 1425-1443.
- Evans B. J., Leung L. K.* ⁵⁷Fe study of tektites. – NASA Technical Report CR-148774 (NTG-31121). 1976. 25 p.
- Flynn R.T., Burnham C.W.* An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1978. V. 42. P. 685-671.
- France, P.W., Carter, S.F., Williams, J.R.* NH₄⁺ absorption in fluoride glass infrared fibers // *Journal of the American Ceramic Society.* - 1984. - V. 67 (11). - P. 243-C244.
- Friedman I.* The water, deuterium, gas, and uranium content of tektites. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1958. V. 14. P. 316-322.
- Friedman I.* The physical properties and gas content of tektites. In “Tektites”(Ed. J.A. O’Keefe). Univ. of Chicago Press. Chicago. 1963. P. 130-136). (Русск. перевод: И.Фридман Физические свойства и содержание газов в тектитах. В кн. «Тектиты» (под редакцией Дж. О’Кифа). М.: Мир. 1966. С. 189-196).
- Friedman I., Long W.* Hydration rate of obsidian.//*Science.* 1976. V. 191. No 4225. P. 347-352.

- Friedman, I., Smith R.L.* A new dating method using obsidian: Part I, The development of the technique. // *American Antiquity*. 1960. V. 25 P. 476-522.
- Friedman I, Trembour F.* Obsidian hydration dating update // *American Antiquity*. 1983. V. 48. No 3. P. 544-547.
- Frischat G.H, Klopfer C., Beier W., Weeks R.A.* Glastechnologische Untersuchungen an Libyschem Wüstenglas // *Glstechnische Berichte*. 1982. V.55. P. 228-234.
- Galimov, E.M.* Redox Evolution of the Earth Caused by a Multistage Formation of Its Core // *Earth and Planetary Science Letters*. - 2005. - V. 233. - P. 263-276.
- Gibsher N.A., Vishnevsky S.A.* The Popigai impact fluidites, water fluid inclusions in lathelierite schlieren: estimation of conservation pressures.// XXXVII Lunar and Planetary Science Conference. 2006. Abstracts. # 1234.
- Gilchrist J., Thorpe A.N., Senftle F.E.* Infrared analysis of water in tektites and other glasses // *Journal of Geophysical Research*, 1969. V. 74. No 6. P. 1475-1483.
- Fudali R.F., Dyar M.D., Griscom D.L., Schreiber H.D.* The oxidation state of iron in tektite glass // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987. V. 51. P. 2749-2756.
- Giuli G., Paris E., Pratesi G., Koeberl C. and Cipriani C.* Iron oxidation state in Fe-rich layer and silica matrix of Libyan Desert Glass: A high-resolution XANES study. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. 38. Pp. 1181-1186. 2003.
- Giuli G., Pratesi G., Copriani C., Paris E.* Iron local structure in tektites and impact glasses by extended X-ray absorption fine structure and high resolution X-ray absorption near-edge structure spectroscopy // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. No 24. P. 4347-4353.
- Glass B.P.* Solution of naturally-occurring glasses in the geological environment. // *J. Non-Crystal. Solids*. 1984. V. 67. P. 265-286.
- Glass B.P., Bohor B.F.* Origin and diagenesis of K/T impact spherules – From Haiti to Wyoming and beyond // *Meteoritics*. 1995. V. 30. P.182-198.
- Glass B.P., Muenov D.W., Bohor B.F., Mekker G.P.* Fragmentation and hydration of tektites and mikrotektites // *Meteorit. and Planet. Sci*. 1997.V. 32. P. 333 - 341.
- Glass B.P., Senftle F.E., Muenov D.W., Aggorey K.E., Thorpe A.* Atomic bomb glass beards: Tektite and mikrotektite analogs // In *Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Glasses* (ed. J.Konta), Prague. The Czech Rep., 1988. P. 361-369
- Glass B.P., Koeberl C., Blum J.D., Senftle F., Izett G.A. et al.* A Muong-Nong-type Georgia tektite // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1995. V.59. No 19. P. 4071-4082.
- Grass F., Koeberl C, Wiesinger G.* Mössbauer spectroscopy as a tool for determination of Fe^{3+}/Fe^{2+} – ations in impact glasses. // *Meteoritics*. 1983. Vol. 18, pp. 305-306.
- Hannant O.M., Bingham P.A., Hand R.J. and Forder S.D.* Concerning the use of standarts for identifying coordination environments in glasses. International conference on the applications of Mössbauer effect. Vienna, July 19-24. P. 47. 2009.
- Hanson G.N.* Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems // *Am. Rev. Earth Planet. Sci.*1980. V.8. P. 371-406
- Hashimoto A.* Evaporation metamorphism in the early solar nebula - evaporation experiments on the melt $FeO-MgO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ and chemical fractionations of primitive materials // *Geochemical Journal*. 1983. V. 17. P. 111-145.

- Harlov, D.E., Andrut, M., Melzer, S.* Characterisation of NH₄-phlogopite (NH₄) (Mg₃) [AlSi₃O₁₀] (OH)₂ and ND₄- phlogopite (ND₄) (Mg₃) [AlSi₃O₁₀] (OD)₂ using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2001. - V. 28 (2). - P. 77-78.
- Heide K., Heide G., Kloess G.* Glass chemistry of tektites // *Planet. Space Sci.*, 2001. Vol. 49. P. 839-844.
- Heinen G.* Tektites witnesses of cosmic catastrophes. Imprimerie, Luxembourg. 1998, 189 p.
- Holloway J.R.* Volatile melt interaction // In: *Advances in physical geochemistry*. N.Y.: Springer. 1981. V.1. P. 266-286.
- Heinen G.* Tektites witnesses of cosmic catastrophes. Imprimerie, Luxembourg 1998, 189 p.
- Holloway, J.R. & Jakobsson, S.* Volatile solubilities in magmas: transport of volatiles from mantles to planet Surface // *Journal of Geophysical Research*. - 1986. - V. 91 (B4). - P. D505-D508.
- Holtz F., Behrens H., Dingwell D.B., Johannes W.* H₂O solubility in haplogranitic melts: compositional, pressure, and temperature dependenc // *Am. Miner.* 1995. V. 80. P. 94-108.
- Ihinger P.D., Zhang Y., Stolper E.M.* The speciation of dissolved water in rhyolitic melt // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 3567-3578.
- Izokh E., Kashkarov I., Korotkova N.* Age and chemical composition of the Zhamanshine crater impactites and tektites and comparison with australasian tektites. Novosibirsk, UIGGM, 1993. 95 p.
- Jana, D., Walker D.* Core formation in the presence of various C-H-O volatile species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 1999. - V. 63 (15). - P. 2299-2310.
- Javoy, M.* The integral Enstatite Chondrite model of the Earth // *Geophysical Research Letters*. - 1995 - V. 22. - P. 2219-2222.
- Javoy, M.,* The major volatile elements of the Earth: origin, behavior, and fate. // *Geophysical Research Letters*. - 1997. - V. 24 (2). - P. 177-180.
- Javoy, M.* The birth of the Earth's atmosphere: The behavior and fate of its major elements // *Chemical Geology*. - 1998. - V. 147. - P. 11-25
- Kadik, A., Lukanin, O.A., Zharkova, E.V. & Fel'dman, V.I.* Oxygen and Hydrogen (Water) Regime during Tektite Formation // *Geochemistry International*. - 2003. - V. 41 (9). - P. 865-880.
- Kadik, A.A.* Evolution of Earth's redox state during upwelling of carbon-bearing mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors* - 1997. - V. 100. - P. 157-166.
- Kadik, A.A.* Oxygen fugacity regime in the upper mantle as a reflection of the chemical differentiation of planetary materials // *Geochemistry International*. - 2006. - V. 44 (1). - P. 56-71.
- Kadik A., Pineau F., Litvin Y., Jendrzewski N., Martinez I. and Javoy M.* 2000. Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity. Goldschmidt 2000 September 3rd–8th, 2000 Oxford, UK. *Journal of Conference Abstracts*. 5(2). P.564.
- Kadik, A.A., Pineau, F., Litvin, Yu.A., Jendrzewski, N., Martinez, I., Javoy, M.* Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity during fluid-absent melting of carbon-bearing mantle // *Journal of Petrology*. - 2004. - V. 45 (7). - P. 1297-1310.
- Kadik, A.A. and Litvin Yu.A.* Magmatic transport of carbon, hydrogen and nitrogen constituents from reduced planetary interiors // *Lunar and Planetary Science XXXVIII*. - LPI Contribution, 2007. - No. 1338 - P. 1020.

- Kadik A.A. and Litvin Yu.A.* The role of the hydrogen and oxygen fugacity on the incorporation of nitrogen in reduced magmas of the early Earth's mantle // *Lunar and Planetary Science XXXIX.* - 2008. - 1037.
- Kasting, J. F.; Egglar, D.H. and Raeburn S.P.* Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archean atmosphere // *Journal of Geology.* - 1993. - V. 101 (2). - P. 245-257.
- Keller, W.E. and Halford, R.S.* Motions of Molecules in condensed systems. IV. The infra-Red Spectra for Ammonium Nitrate and Thallous Nitrate // *The Journal of Chemical Physics.* - 1949. - V. 17 (1). - P. 26-30.
- Kemp A.I.S., Hawkesworth C.J.* Granitic perspectives on the generation and secular evolution of the continental crust. // *Treatise on Geochemistry.* (Exec. Ed. H.D.Holland and K.K.Turekian). Vol.3. The Crust (Vol. ed. R.L.Rudnick). 2003. P. 349-410.
- Kennedy G.C., Wasserburg G.Y., Heard U.C., Newton R.C.* The upper three-phase region in the system SiO₂-H₂O // *Amer. J. Sci.* 1962.V. 260. No7. P. 501-521.
- Kilinc A., Carmichael I.S.E., Rivers M.,* The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air// *Contrib. Mineral. Petrol.* 1983.V.83. P.136-140.
- King E.A., Arndt J.* Water content of Russian tektites // *Nature.* 1977. V. 269. P. 48-49.
- Koeberl C.* Water content of glasses from the K/T boundary, Haiti: An indication of impact origin // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 4329-4332.
- Koeberl C.* Geochemistry of Tektites and Impact Glasses // *Ann Rev. Earth Planet. Sci.,* 1986. V. 14. P.323-350.
- Konta J., Mraz L.* Volatility of oxides from silicate melt and the origin of moldavites // *Mineral. Mag. (London).* 1975.V. 40. P. 70-78.
- Kress V.C., Carmichael I.S.E.* Stoichiometry of the iron oxidation reaction in silicate melts. *Amer. Miner.* Vol. 73. Pp. 1267-1274. 1988.
- Kress V., Carmichael I.S.E.* The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states // *Contrib. Mineral. and Petrol.* 1991. V. 108. P. 82-92.
- LaMarche P.H., Rauch F., Lanford W.A.* Reaction between water and tektite glass // *J. Non-Crystal. Solids.* 1984. V. 67. No 1-3. P. 361-369
- Laursen T., Lanford W.A.* Hydration of obsidian.// *Nature.* 1978. V. 276. No 5684. P.153-156.
- Lee, R.R. Leich D.A., Tombrello T.A., Ericson J.E., Friedman I.* Obsidian hydration profile measurements using a nuclear reaction technique. // *Nature.* 1974. V. 250. No 5461. P. 44-47.
- Libourel G., Marty B., Humbert F.* Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 2003. - V. 67. - P. 4123-4135.
- Liu Y., Zhang Y., Behrens H.* Solubility of H₂O in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed H₂O-CO₂ solubility in rhyolitic melts // *J. Volcanol. Geothermal. Res.* 2005. V.143. P. 219-235.
- Lukanin O.A.* Degassing of Cl- and H₂O-bearing acid magmas at their ascent to the surface and crystallization // *Experiment in Geosciences.* 1999. V. 8. N 2. P. 38-40.
- Lukanin O.A.* The reason of abnormal behavior of europium during degassing of granitic magmas. // *Vestnik Otd. Nauk o Zemle RAN,* No 1(26)'2008. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/magm-20e.pdf
- Lukanin O.A., Dernov-Pegarev V.F.* Redistribution of europium and others rare earth elements between melt and water chlorine-bearing fluid during decompression degassing of granite

magmas. Vestnik Otd. Nauk o Zemle RAN. No 1(25)'2007 URL:

http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-30e.pdf

Lukanin O.A., Kadik A.A. Possible reasons of low Fe^{3+}/Fe^{2+} 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.

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.

Luth, R. W., Mysen, B.O. & Virgo, D. Raman Spectroscopic Study of the Solubility Behavior of H_2 in the System $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2$ // American Mineralogist. - 1987. - V. 72. - P. 481-486.

McCammon C. Mössbauer spectroscopy of minerals. Mineral Physics and Crystallography. A Handbook of physical Constants. AGU Reference Shelf 2. 1995.

Marty, B. and Dauphas, N. The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archean to Present // Earth and Planetary Science Letters. - 2003. - V. 206. - P. 397-410.

Matsuda J., Maruoka T., Pinti D.L., Roeberl C. A Philippinite with an unusually large bubbles: Gas pressure and noble gas composition // 58th Annual Meteoritical Society Meeting. 1995. Abstracts. # 6956

Matsuda J., Matsumoto T., Seta A., Tsuchiyama A., Nakashima Y., Yoneda S. Noble gases in large bubble in moldavite; a comparison with philippinite // Catastrophic Events Conference. July 9-12, 2000, Vienna, Austria. Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impacts and Beyond. Abstracts. # 3091

Mazer J.J., Bates J.K., Bradley C.R., Stevenson C.M. Water diffusion in tektites: An example of the use of natural analogues in evaluating the long-term reaction of glass with water // Journal of Nuclear Materials, 1992, v. 190, p. 277-284.

McMillan P. F. Water solubility and speciation models. // In “Volatiles in magmas” (Eds M.R. Carroll, J.R. Holloway). Reviews in Mineralogy. 1994. V. 30. P. 131-156.

Melosh H.J. Impact physics constraints on the origin of tektites // 61st Annual Meteoritical Society Meeting. 1998. Abstr. #.5072

Melosh H.J. Impact cratering - A geologic process. Oxford Monographs on Geology and Geophysics, No 11. Oxford University Press. N.Y., Clarendon Press. Oxford. 1989. 245 pp.

Melosh H. J., Artemieva N. How does tektite glass lose its water? // XXXV Lunar and Planet Science Conference. 2004. Abstracts. # 1723.

Melosh H. J., Vickery A. M. Melt droplet formation in energetic impact events // Nature. 1991. V. 350. P. 494 - 497

Mettrich N., Rutherford H.J. Experimental study of chlorine in hydrous silicic melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 607-616.

Menil F. Systematic Trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 46. №7, pp. 763-789.

Miyazaki, A. Hiyagon, H. Sugiura, N., Hirose, K. & Takahashi, E. Solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts under various oxygen fugacities: Implications for the origin and degassing history of nitrogen and noble gases in the Earth // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2004. - V. 68. - P. 387-401.

Morris R.V., Haskin L.A. EPR measurement of the effect of glass composition on the oxidation states of europium. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1974. V.38. P. 1435-1445.

- Morris R.V., Haskin L.A., Biggar G.M., O'Hara M.J.* Measurement of the effects temperature and partial pressure of oxygen on the oxidation states of europium in silicate glasses // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1974. V.38. P. 1447-1459.
- Muan A., Osborn E.F.* Phase equilibria among oxides in steelmaking. USA. Massachusetts. Addison-Wiley Publ. 1965. 258 p.
- Mulfinger, H.O.* Physical and chemical solubility of nitrogen in lass melts // *Journal of the American Ceramic Society.* - 1966. - V. 49. - P. 462-467.
- Muraki, N., Katagiri, G., Sergo, V., Pezzotti, G. & Nishida T. Mapping of residual stresses around an indentation in -Si₃N₄ using Raman spectroscopy // *Journal of materials science.* - 1977. - V. 32. - P. 5419-5423.
- Mysen, B.O.* Transport and configurational properties of silicate melts: Relationship to melt structure at magmatic temperatures // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* - 1998. - V. 107. - P. 23-32.
- Mysen B.O., Frantz J.D.* Silicate melts at magmatic temperatures: in situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bilk composition on the mixing behaviour of structural units. *Contrib. Mineral. Petrol.* (1994) 117: 1-14.
- Mysen B.O., Virgo D., Hoover J., Sharma S.K.* Experimental data bearing on Eu²⁺/Eu³⁺ in silicate melts and crystals // *Carnegie Institute of Washington. Year Book 77, 1977-1978.* P. 677-682.
- Mysen, B.O. and Virgo, D.* Volatiles in Silicate Melts at High Pressure and Temperature: 2. Water in Melts along the Join NaAlO₂-SiO₂ and a Comparison of Solubility Mechanisms of Water and Auorine // *Chemical Geology.* - 1986. - V. 57. - P. 333-358.
- Nakamoto, K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. - 3rd ed. - New York: John Wiley and Sons, 1978.
- Naldrett A.J.* Summary: Development of ideas on Sudbury geology, 1992-1998 // In: *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution II.* (Eds. B.O. Dressler, V.L. Sharpton). 2000. P. 431-442.
- O'Keefe J.A.* Tektites and their origin. Amsterdam-Oxford-New York, Elsevier, 1976. 254 p.
- Neuville, D.R. and Mysen, B.O. Role of aluminium in silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO₂-NaAlO₂ // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 1996. - V. 60. - P. 1727-1737.
- Newman S., Beckett J., Bashir N., Stolper E.* Water in indoshinite: Implication for the thermal history of tektites.// XXVI Lunar Planet Science Conference. 1995. Abstracts. P. 1039-1040.
- Newman, S, Stolper, E.M and Epstein, S.* Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique // *American Mineralogist.* - 1986. - V. 71. - P. 1527-1541
- O'Neill, H.S.C. & Pownceby, M.I.* Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe - "FeO", Co - CoO, Ni - NiO and Cu - Cu₂O oxygen buffers, and new data for the W - WO₂ buffer // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* - 1993. - V. 114. - P. 296-314.
- O'Neill, H.S.C.* The origin of the Moon and the early history of the Earth - A chemical model. Part 2. // *The Earth. Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 1991. - V. 55. - P. 1159-1172.
- O'Neill H.St.C., Pownceby M.I.* Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-"FeO", Co-CoO, Ni-NiO and Cu-Cu₂O

oxygen buffers, and new data for the W-WO₂ buffer // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993. V. 114. No 3. P. 296-314.

O'Keef J.A. Tektites and their origin. Amsterdam-Oxford-New York, Elsevier, 1976. 254 p.

Reed M. J., Candela P.A., Piccoli P.M. The distribution of rare earth elements between monzogranitic melt and the aqueous volatile phase in experimental investigations at 800 C and 200 MPa // *Contr. Miner. Petrol.* 2000 . V.140. P. 251-261.

Paillat O., Elphick S.C., Brown W.L. The solubility of water in NaAlSi₃O₈ melts: a re-examination of Ab-H₂O phase relations and critical behavior at high pressures // *Contrib. Mineral and Petrol.* 1992. V. 112. P. 490-500.

Partzsch G.M., Lattard D., McCammon C. Mössbauer spectroscopy determination of Fe³⁺/Fe²⁺ in synthetic basaltic glass: a test of empirical fO₂ equations under superliquidus conditions. *Contrib Mineral Petrol.* Vol. 147. Pp. 565-580. 2004.

Paul A. and Douglas R.W. Ferrous-ferric equilibrium in binary alkali silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 6 (1965), pp. 207–211.

Philpotts J.A., Redox estimation from a calculation of Eu²⁺ and Eu³⁺ concentration in natural phases // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1970. v. 9. No 3. P. 257-268.

Philpotts J.A., Pinson W.H. New data on the chemical composition and origin of moldavites. // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1966. V. 30. P. 253-66.

Righter, K., Drake, M.J. Effect of water on metal-silicate partitioning of siderophile elements: a high pressure and temperature terrestrial magma ocean and core formation. *Earth and Planetary Science Letters.* - 1999. - V. 171. - P. 383-399.

Righter, K., Drake, M.J., and Yaxley G. Prediction of siderophile element metal-silicate partition coefficients to 120 kb and 2800°C: The effect of pressure, temperature, fO₂, and melt composition // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* - 1997. - V. 100. - P. 115-134.

Roskosz M., Mysen B.O., Cody G.D. Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study // *Geochemica et Cosmochemica Acta.* - 2006. - V. 70. - P. 2902-2918.

Rost R. Vltaviny a tektity // Praha. Academia. 1972. 241 p.

Rossano S., Balan E., Morin G., Bauer J.-P., Calas G., Brouder C. ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy of tektites // *Phys.Chem. Minerals*, 1999. V. 26. P. 530-538.

Ryabchikov I.D. Fluid regime of mantle plumes. *Geochem. Int.* 2003. V.41. No. 9. P. 838-843.

Sack R.O., Carmichael I.S.E., Rivers M., Ghiorso M.S. Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1980. V. 75. P. 369-378.

Sasaki, S. The Primary Solar-Type Atmosphere Surrounding the Accreting Earth: H₂O-Induced High Surface Temperature. / In: Newsom, H.E. & Jones, J.H. (eds.) - *Origin of the Earth.* - Oxford University Press, 1990. P. 195-209.

Schnetzler C.C., Pinson W.H. A report on some recent major element analyses of tektites // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. P. 793-806.

Schreiber H.D., Minnix L.M., Balazs G.B. The redox state of iron in tektites // *J. Non-Cryst. Solids*, 1984. V. 67. P. 349-359.

Schrumpf, C., Frischat, G.H. Property-composition relations of N₂-containing Na₂O-CaO-SiO₂ glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids.* - 1983. - V. 56. - P. 153-160.

Sheffler A., Melosh H.J. Why moldavites are reduced // *Lunar and Planetary Science XXXVI*, 2005. #1468.

- Shinohara H., Iiyama, J.T., Matsuo S.* Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solution: I. Partition of NaCl-KCl // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 2617-2630.
- Sheffler A., Melosh H.J.* Why moldavites are reduced // XXXVI Lunar and Planetary Science, 2005. Abstracts. #1468.
- Silver L.A., Ihinger Ph.D., Stolper E.M.* The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses // *Contr. Mineral. Petrol.*, 1990.V.104. P. 142-162.
- Stewart S.J. et. al.* Magnetic properties and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of Mediterranean prehistoric obsidians for provenance studies. *J. Non-Cryst. Solids.* Vol. 323. Pp. 188-192. 2003.
- Stolper, E., 1982.* The speciation of water in silicate melts // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1982. - V. 46. - P. 2609-2620.
- Taylor, W.R. & Green, D.H.* The petrogenetic role of methane: effects on liquidus phase relations and the solubility of reduced C-H volatiles / In: Mysen B.O. (ed). - *Magmatic Processes: Physicochemical Principles.* - The Geochemical Society. Special Publication, 1987. - No 1. - P. 121-137.
- Tolstikhin, I.N. and Marty, B.* The evolution of terrestrial volatiles: a view from helium, neon, argon and nitrogen isotope modeling // *Chemical Geology.* - 1998. - V. 147. - P. 27-52.
- Thornber C.R., Roeder P.L., Foster J.R.* The effect of composition on the ferric-ferrous ratio in basaltic liquids at atmosphere pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 44. Pp. 525-532. 1980.
- Touray, J.C., Beny-Bassez, C., Dubessy, J. & Guilhaumou, N.* Microcharacterization of fluid inclusions in minerals by Raman microprobe / *Scanning Electron Microscopy.* - 1985. - P. 103-118.
- Vickery A.M.* The theory of jetting: application to the origin of tektites// *Icarus.* 1993. V. 105. No 2. P. 441-453.
- Vickery A.M., Browning L.* Water depletion in tektites // *Meteoritics*, 1991, V. 26. No 4. P. 403.
- Vishnevsky S.A., Raitala J.* Native iron, wustite and magnetite in impactites of Janisjarvi and Grandos Craters (The Baltic shield) // 66th Annual Meteoritical Society Meeting, 2003. #5072.
- Vishnevsky S.A., Raitala J., Gibsher N.A., Palchik N.A., Simakin S.G.* The Popigai impact fluidizites // XXXVII Lunar and Planetary Science Conference. 2006. Abstracts. # 1268.
- Wada, H. and Pehlke, R.* Nitrogen solubility in liquid Fe-V and Fe-Cr-Ni-V alloys // *Metallurgical transactions.* - 1981. - V. 12B. - P. 333-339.
- Walter L.S. Carron M.K.* Vapor pressure and vapor fractionation of silicate melts of tektite composition // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, V.28 No 6, 937-951.
- Walter M.J., Newsom H.E., Ertel W., Holzheid A.* Siderophile elements in the earth and moon: metal/silicate partitioning and implications for core formation / In: RM Canup, (Eds.), *Origin of the Earth and Moon* - The Univers Arizona Press, Tucson, 2000. - P. 265-290.
- Wang J., Davis A.M., Clayton R.N., Mayeda T.K., Hashimoto A.* Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO-MgO-SiO₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂ rare element melt system // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. Vol. 65. No. 3. P. 479-494.
- Wanke, H.* Constitution of terrestrial planets // *Philosophical Transactions of the Royal Society.*, London, A - 1981. - V. 303. - P. 287-302.
- Webster J.D.* Fluid-melt interactions involving Cl-rich granites: Experimental study from 2 to 8 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 659-678.

- Webster J.D.* Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granite systems: Effect of melt composition at 2 kbar and 800°C. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 679-687.
- Webster J.D.* Chloride solubility in felsic melts and the role of chloride in magmatic degassing // *J. Petrol.* 1997. V. 38. P. 1793-1807.
- Wetherill G.W.* Formation of the Earth // *Annual Review of Earth and Planetary Science* - 1990. - V. 18. - P. 205-256.
- Webster E.A., Holloway J.R.* The partitioning of REE'S, Sc, Rb, and Cs between a silicate melt and a Cl fluid // *EOS.* 1980. V. 61. No 46. P. 1152.
- Werner T., Borradaile G.J.* Homogeneous magnetic susceptibilities of tektites: implications for extreme homogenization of source material. *Phys. Earth Planet. Inter.* Vol. 108. Pp. 235-243. 1998.
- Wilke M., Behrens H.* The dependence of the partitioning of iron and europium between plagioclase and hydrous tonalitic melts on oxygen fugacity. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1999. V. 137. P. 102-114.
- Wilke M., Farges F., Partzsch G.M., Schmidt C., Behrens H.* Speciation of Fe in silicate glasses and melts by in-situ XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, 2007; v. 92; p. 44-56.
- Walter L.S., Doan A.S.* Determination of the PO₂-T equilibrium of indishinite tektite (abst.) NASA Astrophysics Data System (ADS) // *Meteoritical Society*, 1969. V.4. P. 295-296.