

А К А Д Е М И Я  Н А У К  С С С Р  
С И Б И Р С К О Е  О Т Д Е Л Е Н И Е  
И Н С Т И Т У Т  В У Л К А Н О Л О Г И И

В У Л К А Н И З М  
И  Г Л У Б И Н Н О Е  
С Т Р О Е Н И Е  
З Е М Л И

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА 1966 г.

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКО-ХИМИИ МАГМ

## О ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ШЛАКОВ И ЛАВ

В. И. ВЛОДАВЕЦ,  
К. П. ФЛОРЕНСКИЙ

(Институт вулканологии СО АН СССР,  
Институт геохимии и аналитической химии  
АН СССР)

В вулканических областях, особенно современного и кайнозойского вулканизма, очень часто наблюдаются различия в окраске лав, шлаков и рыхлых вулканических продуктов. При этом более плотные разности лавы в потоках чаще всего имеют темно-серые или серо-черные цвета, в то время как пористые или пузыристые лавовые корки и шлаки чаще бывают кирпично-красного или буровато-красного цвета. Обратные соотношения встречаются значительно реже и не могут считаться типичными.

Кирпично-красный цвет характерен для многих побочных кратеров Ключевского вулкана, в то время как лавовые корки, из них излившиеся, имеют серо-черный цвет. Отдельные глыбы в лавовых корках в средних и нижних частях обычно темного цвета, а в верхних — кирпично-красного или бурого. Наблюдаются вулканические бомбы полностью красного цвета, но чаще красной бывает только оболочка, а внутренняя часть — серо-черной. Обычно в базальтовых лавах преобладает серо-черный цвет, а в их некоторых пирокластических образованиях — кирпично-красный или бурый.

Верхняя часть четвертого лавового потока Малого Семячина представляет собой поверхность, заваленную громадными, до 5 м высотой, глыбами самой различной формы. Эти глыбы сложены в центральных частях плотным темно-серым андезитом-базальтом, а в краевых частях покрыты окаймляющей мощной шлаковой коркой кирпично-красного цвета. Одна бомба диаметром около 50 см, находившаяся в кратере Скалистом, имела зональное строение: пористое ядро — красное, оболочка — бурая, а средняя, более плотная часть, — серо-черная.

Конус О вулкана Ключевского сложен базальтовой лавой. В нижних частях внутренней стенки кратера вдоль трещин лава покраснела, а в некоторых местах побурела. Особенно заметно покраснение во внутренних стенках кратера, в обнажениях, непосредственно налегающих на пирокластические образования.

В обрыве кратера Воротник того же вулкана, сложенного из очень пузыристого с крупными вкрапленниками базальта, отчетливо различаются две зоны. Нижняя — бурая, верхняя — черная с темно-красными полосами в северо-восточной части обрыва. Кроме того, в верхней части

черной зоны наблюдаются отдельные глыбы, окаймленные красной оболочкой, а в нижней зоне среди буро-желтой массы встречаются отдельные черные глыбы и бомбы.

В октябре-ноябре 1935 г. одному из нас приходилось почти ежедневно проходить мимо небольшого невысокого кекурника, выделявшегося своим черным цветом на белом снежном фоне. Этот кекурник находился примерно в 100 м к югу от кратера Туйлы. Однажды от этого кекурника потянуло теплом и было замечено, что цвет его стал слегка красноватым. Слабо ощущался относительно резкий запах. Температура вулканического пепла у лав кекурника была около 200°С. Вскоре вся поверхность его приняла кирпично-красную окраску. Таким образом, прямо на глазах явно происходило окисление железосодержащих минералов и соединений.

Хорошее описание процесса покраснения лавы, сопровождаемого ее разогреванием, дано Б. И. Пийпом (1956).

Кирпично-красная окраска вулканических продуктов объяснялась до сих пор окислением железосодержащих соединений только под воздействием водяного пара и атмосферного кислорода при высокой температуре. Это объяснение подкреплялось результатами экспериментальных работ Дж. К. Кеннеди (1948), причем считалось, что окисление железа происходит в результате простого увеличения парциального давления кислорода. Однако исследователи, основывающиеся на опытах Кеннеди, не учитывают, что его данные относятся к температурам 1430—1100°, в то время как даже самые высокотемпературные базальтовые лавы в момент их появления в кратере имеют максимальные температуры 1100—1150°. При излиянии их температуры быстро понижаются. В еще большей степени это относится к эруптивным продуктам, остывающим в воздухе.

Покраснение лав, часто сопровождаемое их вторичным разогревом (Пийп, 1956) при температурах 200—600°, проходит с заметной скоростью и является более сложным процессом. В Лаборатории вулканологии и ГЕОХИ было решено воспроизвести экспериментально процесс окисления темно-серого базальта. Раздробленный базальт подвергался воздействию водяных паров и воздуха при температуре 400—650°. Опыт, продолжавшийся около полугода по 6 час. в день с перерывами на ночь, не дал заметных результатов: базальтовые обломки почти не изменили цвета.

В то же время хорошо известно резкое оржавление железа в присутствии кислых паров. Так, дом, в котором жил один из нас, отапливался углем с заметным содержанием серы. Резкий запах сернистого газа явно ощущался в передней, где среди других вещей стоял велосипед, ободки которого за одну зиму проржавели и превратились в труху. Памятуя о резком запахе, сопровождавшем покраснение кекурника на потоке Туйлы, и имея перед глазами печальный опыт с велосипедом, мы решили провести наблюдение за воздействием кислых паров на базальт.

Как только к водяному пару был прибавлен сернистый газ, началось покраснение базальтовых обломков, т. е. окисление железосодержащих соединений. Последующие опыты с применением HCl и CO<sub>2</sub> дали аналогичные результаты. Следовательно, для того чтобы процесс покраснения лавы мог идти с достаточной скоростью, недостаточно только кислорода даже с парами воды. Кирпично-красный цвет шлаков, участков лав и обломочных вулканических рыхлых материалов говорит о том, что они находились под воздействием кислых газов.

Такие воздействия широко известны в природе. Многие крупные и мелкие глыбы лавы и вулканические бомбы пористого строения насыщены кислыми газами, которые выделяются из них. Такие выделения

хорошо видны на фотографии извержения вулкана Сакурадзима (рис. 1), приведенной Ф. Перретом (1950), и на фотографии Карымского вулкана (рис. 2), сделанной Н. Огородовым (1963). На рис. 2 некоторая часть газов, по-видимому, является паром растаявшего под горячими бомбами и глыбами снега.

Надо также вспомнить наблюдения Цийса (1929) в Долине 10 000 дымов, где в устьях наиболее горячих fumarol в результате реакции между хлоридами железа и водяным паром образовывался магнетит, а при более низкой температуре под воздействием кислого пара он разлагался.

Термодинамические расчеты равновесных систем чрезвычайно интересны тем, что позволяют представить конечные равновесные продукты реакций, если известны условия окружающей среды, и, наоборот, определять условия образования, если известны устойчивые продукты реакции. В то же время такие расчеты не дают никакого представления о том, как протекает реакция и могут ли реальные условия обеспечить действительное установление равновесия. Обращаясь к геологии, мы можем наблюдать это с полной отчетливостью. Плутонические горные породы, сформировавшиеся в течение длительного геологического времени при высоких температурах, в ряде случаев приближаются к равновесным системам закрытого типа. Но эти же породы, наблюдаемые на поверхности Земли, являются типичными закаленными неравновесными системами, находящимися в чуждых условиях и подвергающимся выветриванию, т. е. часто крайне медленно переходу в состояние новых равновесий. Так, термодинамически неустойчивый в вадозных условиях магнетит практически устойчив и является типичным минералом россыпей.

Весь вулканический процесс представляет типичный пример неравновесного процесса открытой системы. Реальное состояние системы в нем обуславливается главным образом не равновесиями, а кинетикой системы, т. е. соотношениями скоростей различных реакций, стремящихся к новым условиям равновесия и не достигающих его. Термодинамика пока с трудом рассматривает системы открытого типа, т. е. такие, в которых происходит выделение образующихся продуктов или привнос новых реагентов, и почти ничего не говорит о реальных путях и скоростях осуществления реакций. Для их оценки приходится прибегать к наблюдению и эксперименту.

Расчеты Кеннеди, позволяющие судить об окислительно-восстановительных условиях магмы по соотношению  $FeO : Fe_2O_3$ , говорят о том, что для образования гематита при высоких температурах нужно повышенное количество кислорода, которое не может быть получено при термическом разложении воды. Они ничего не говорят о том, какие реальные условия необходимы для окисления с достаточной скоростью излившейся лавы. Расчеты разогревания лавового потока при окислении исходят из ограниченных, а потому и неверных, предпосылок. Процесс окисления шлаков и лав является сложным процессом, в котором окисление железа сопровождается разрушением решетки силикатных минералов, а в ряде случаев последнее должно предшествовать первому.

Теория поверхностного окисления лучше всего разработана в учении о коррозии металлов, но она не может быть прямо перенесена на силикатные системы; кроме того, процесс может протекать разными путями и с разной скоростью при изменении условий; поэтому мы ограничимся описанием некоторых особенностей, которые следует учитывать при его оценке. Примером устойчивости силикатов в разных средах может служить устойчивость стержня из кварцевого стекла весом 10 г, подвергнутого воздействию 125 мл 0,025 N раствора соли при 400°С и 340 атм



Рис. 1. Извержение вулкана Сакурадзима 13 марта 1914 г. Справа внизу — полет лавовых глыб, выделяющих газы. Фото Ф. Перрета



Рис. 2. На склоне Карымского вулкана лавовые глыбы, выделяющие струйки газа. Фото Н. А. Огородова

в течение 48 час. (Corwin, 1958). Начальное и конечное рН раствора измерялось при комнатной температуре (табл. 1). Правда, эти данные характеризуют растворение кварцевого стекла при высоких давлениях, но следует учесть, что устойчивость обычных стекол и шлаков во много раз меньше, чем кварца, и их выщелачивание легко наблюдается даже при простом кипячении в воде.

Таблица 1

Весовая потеря стержня из кварцевого стекла после воздействия раствора соли в течение 48 час. при  $T=400^{\circ}\text{C}$  и  $p=340 \text{ атм}$  (Corwin, 1958)

Соль	рН начальное	рН конечное	Весовая потеря столбика, %	Соль	рН начальное	рН конечное	Весовая потеря столбика, %
$\text{Ca}(\text{HPO})_4\text{H}_2\text{O}$	3,2	2,5	1,27	$\text{CaCl}_2$	5,8	5,2	9,26
$\text{CaSO}_4$	6,8	5,2	3,19	$\text{MgO}$	10,3	5,8	4,56
$\text{CaCO}_3$	9,6	6,3	4,60	$\text{CaF}_2$	4,5	4,0	5,26

При изучении коррозии металлов обычно резко разграничивают коррозию в водной среде и высокотемпературную газовую коррозию. Это справедливо лишь для крайних случаев, так как адсорбированная на поверхности пленка воды удерживается очень прочно и играет большую роль в поверхностных процессах. Свойства такой воды существенно отличаются от свойств обычной жидкой воды. Так, толщина гигроскопической пленки на силикатных породах в воздушно-сухом состоянии при обычной температуре определялась в 10 (Митчерлих), 220 (Цункер) и 828 (Барбург) молекулярных слоев, причем слой воды, окружающий частицы в таком состоянии, находится под давлением, равным 2820 атм (Родевальд), 6000 (Лагергрэн) и 10700 атм (Ван-дер-Ваальс). Воздух, насыщенный парами воды, при температуре  $800-100^{\circ}\text{C}$  корродирует железо в 5—8 раз сильнее сухого.

О различии действия разных газов на металлическое железо можно составить впечатление по данным табл. 2.

Таблица 2

Коррозия железа в различных газах  
Увеличение в весе ( $\text{мг}/\text{см}^2$ ) за 24 часа (Гадфильд, 1927)

Газ	$700^{\circ}\text{C}$	$800^{\circ}\text{C}$	$900^{\circ}\text{C}$	$1000^{\circ}\text{C}$	Газ	$700^{\circ}\text{C}$	$800^{\circ}\text{C}$	$900^{\circ}\text{C}$	$1000^{\circ}\text{C}$
$\text{O}_2$	51,1	59,5	124,3	141,6	$\text{CO}_2$	58,7	72,2	113,3	175,5
$\text{H}_2\text{O}$	62,2	84,7	—	178,4	$\text{SO}_2$	35,4	79,1	Полная коррозия	

При этом обращает на себя внимание то, что скорость коррозии с повышением температуры в этом интервале возрастает сравнительно медленно, что связано с образованием разных защитных пленок в процессе реакции. Достаточно вспомнить, что скорость химических реакций возрастает в 2—3 раза на каждые  $10^{\circ}$ . Это значит, что при изменении температуры на  $100^{\circ}$  первичная скорость реакции меняется в  $3^{10} = 59\,049$  раз! Именно на образовании плотных защитных пленок окислов основано применение «нержавеющей» стали, а соответственно корродирующая смесь газов, не образующая плотной пленки, может принципиально изменить весь характер процесса окисления.

Таким образом, реальный процесс окисления твердой лавы при высоких температурах существенно меняет скорость своего течения в зависимости от ряда условий, которые отличаются от условий равновесия, показанных на рис. 3. Из рисунка видно, что при воздействии пара воды устойчивой формой является  $Fe_3O_4$ , поскольку давление кислорода, образующегося при диссоциации воды, исчезающе мало.

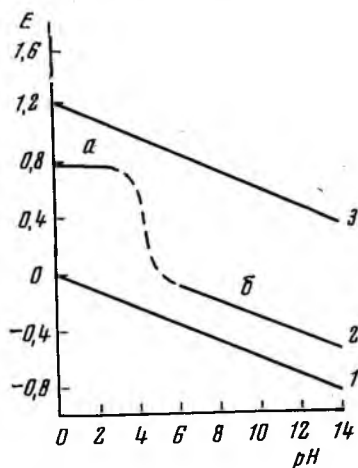
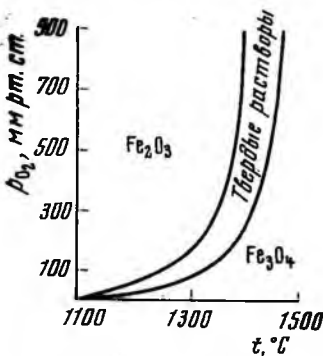
Окислительно-восстановительный потенциал реакции перехода двухвалентного и трехвалентного железа в водной среде при обычной температуре существенно меняется в зависимости от pH воды (Мезон, 1950). Из рис. 4 видно, что особенно резкий переход он испытывает в интервале  $pH=2-4$ , т. е. в области выпадения гидрата окиси железа. Вследствие этого соли закисного железа сравнительно устойчивы в сильно кислых растворах, но в слабо кислых и щелочных процесс окисления протекает очень быстро. Из понижения потенциала в этой области иногда делают неточный вывод, что в щелочной среде процесс окисления должен протекать быстрее. Однако на скорость реакции в воде оказывает влияние не столько абсолютная величина потенциала окисления, сколько его разность с окислительно-восстановительным потенциалом воды, который сам изменяется при различном pH почти параллельно с потенциалом реакции

Рис. 3. Равновесие термической диссоциации  $Fe_2O_3$

$Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e$ , т. е. изменение pH среды в интервале от 4,5 до 14 должно слабо влиять на скорость окисления двухвалентного железа в водной среде. Учитывая же общее преобладание кислой среды в вулканических эманациях, можно думать, что окислительное действие должно особенно резко сказываться в интервале  $pH > 3-4$  в слабо кислой среде, типичной для вулканических эманаций, не подвергшихся вторичной концентрации в конденсатах.

Это хорошо отвечает наблюдениям за коррозией железа газами, из которых видно, что если давление корродирующего агента превышает некоторое критическое, то дальнейшее увеличение давления уже слабо повышает его воздействие. В связи с этим уместно напомнить, что обычное представление о pH как о мере кислотности воды с нейтральной точкой  $pH=7$  применимо лишь при низких температурах. При повышении температуры, вследствие изменения ионного произведения воды (рис. 5), концентрация водородных ионов может сильно возрастать, но параллельно ей возрастает и концентрация гидроксильной группы, что заставляет считать среду нейтральной даже при сильно пониженных pH (Franck, 1956). Зависимость pH нейтральной воды от температуры (до  $400^\circ C$ ) дана на фиг. 6. Характер окислительных реакций в этой области изучен недостаточно.

Рис. 4. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от pH при комнатной температуре  
 1 —  $H_2 = 2H^+ + 2e$  и  $H_2 + 2HO^- + 2e$ ; 2 — а)  $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$ ; б)  $Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e$ ; 3 —  $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$  и  $4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e$



В любой реакции с твердым телом одним из решающих условий скорости процесса является величина реагирующей поверхности, которая может весьма существенно отличаться от кажущейся наружной поверхности его. К сожалению, нам неизвестны фактические определения поверхности пористых лав и шлаков. Некоторое представление о них можно получить лишь из сопоставления с внутренними поверхностями других пород. Так, суммарная

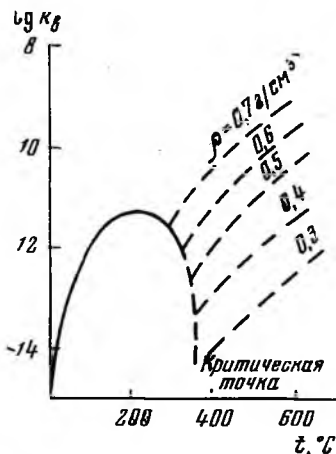


Рис. 5. Ионное произведение воды при разной температуре

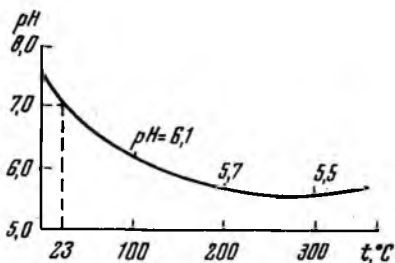


Рис. 6. Изменение pH нейтральной воды при разной температуре

поверхность разных грунтов ( $m^2/g$ ), определенная по величине максимальной гигроскопичности, по Митчерлиху характеризуется следующими величинами:

Кварцевый песок . . . . .	0,14
Супесь . . . . .	5,60
Каолин . . . . .	21,60
Глинистая почва (Ява)	95,24

Суммарная поверхность вулканических продуктов колеблется чрезвычайно сильно между поверхностью плотных лав и очень развитой поверхностью пепла и поэтому для грубой прикидки можно взять некоторую среднюю величину в пределах от 1 до 10  $m^2$  на 1 г породы. Для определения более точных величин можно использовать общеизвестные формулы Митчерлиха или Пфейфера; более подробно с этим вопросом можно ознакомиться в сводке Брунауэра.

Уравнение Митчерлиха:

$$F = \frac{W_b}{100 \cdot 0,0000025 \cdot 0,1} \text{ см}^2 = W_b \cdot 4 \text{ м}^2,$$

где  $W_b$  — влажность (%), отвечающая состоянию максимальной гигроскопичности. Толщина пленки воды, по Бухнеру, при  $W_b$  равна 2,5 мм.

Уравнение Пфейфера:

$$F = W_t \cdot 4,25 \cdot 40,6 = W_t \cdot 172,55 \text{ м}^2,$$

где  $W_t$  — количество адсорбированного толуола (в форме пленки, равной по толщине одной молекуле).

Следует напомнить, что адсорбционные методы определения поверхности недостаточно совершенны; так как гигроскопичность существенно зависит от свойств (состав, чистота и т. п.) поверхности тела. Тем не менее из сказанного следует, что ряд рассуждений неприменим к реакциям на твердой лаве.



В качестве примера можно рассмотреть возможность саморазогревания шлаков и лав при совместном воздействии кислых паров (которые всегда содержатся в материале лав и шлаков) и воздуха. В этом случае охлаждение лучеиспусканием происходит с наружной стороны поверхности лавы, в то время как реакция окисления может идти по всей внутренней поверхности породы.

По подсчетам Дж. К. Кеннеди (1950), поток лавы теряет при  $1100^{\circ}\text{C}$  4,82, при  $1200^{\circ}$  — 6,41, а при  $1300^{\circ}$  — 8,34 кал на  $1\text{ см}^2$  наружной поверхности в секунду. В то же время, по его данным, вследствие окисления расплава, при  $1200^{\circ}$  выделяется около  $0,005\text{ кал}\cdot\text{сек}/\text{см}^2$ . Как было показано выше, скорость поверхностного окисления резко зависит от состава действующих газов. Если даже принять ее равной всего  $0,0001\text{ кал}\cdot\text{сек}/\text{см}^2$  (из-за пониженных температур окисления), то при учете внутренней поверхности лавы (около  $1\text{ м}^2/\text{г}$ ) мы получим общее выделение тепла  $1\text{ кал}\cdot\text{сек}/\text{г}$ . Таким образом, даже для отдельной глыбы шлака объемом около  $1\text{ м}^3$  с наружной поверхностью остывания  $6\text{ м}^2$  и внутренней поверхностью порядка  $1\text{ км}^2$  (при удельном весе, равном 1), получим выделение тепла

$$10^{-4} \frac{\text{кал}}{\text{см}^2\cdot\text{сек}} \cdot 10^{10} \text{ см}^2 = 10^6 \frac{\text{кал}}{\text{сек}}$$

В то же время потеря тепла за счет остывания глыбы равна:

$$5 \frac{\text{кал}}{\text{см}^2\cdot\text{сек}} \cdot 6 \cdot 10^4 \text{ см}^2 = 3 \cdot 10^5 \frac{\text{кал}}{\text{сек}}$$

Таким образом, имеется полная вероятность саморазогрева такой глыбы в процессе окисления железа кислородом воздуха в присутствии слабо кислых паров и при достаточной начальной температуре. При всей условности такого подсчета мы видим, что он подтверждается реальным процессом саморазогревания лав, происходящим одновременно с их окислением, и показывает теоретическую вероятность такого процесса.

В заключение мы еще раз подчеркиваем недостаточность чисто термодинамических представлений, в которых не учитывается реальная кинетика реакций для вулканических процессов, и особую важность изучения гетерогенных реакций поверхностного типа в пористых вулканических образованиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Брунауэр С. Адсорбция паров и газов. Т. 1. ИЛ, 1948.  
 Кеннеди Дж. К. Равновесие между летучими и окислами железа в изверженных породах.—Сб. «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии». Под ред. Д. С. Белянкина. М., ИЛ, 1950, стр. 114—132.  
 Мезон Б. Окисление и восстановление в геохимии.—Сб. «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии». Под ред. Д. С. Белянкина. ИЛ, 1950, стр. 133—147.  
 Огородов Н. Извержение Карымского вулкана.—«Неделя», 1965, № 35, стр. 6.  
 Пийп Б. И. Ключевская сопка и ее извержения в 1944—1945 гг. и в прошлом.—Труды Лаборатории вулканол., 1956, вып. 11, 183—187.  
 Corwin J. F. Reactions between silica and alkaline Earth metal salts.—J. Phys. Chem., 1958, 62, N 9. 1086—1087.  
 Franck E. U. Hochverdichteren Wasserdampf. III. Jonendissoziation von HCl, KOH H<sub>2</sub>O im überkritischen Wasser.—Z. phys. Chem. Neue Folge, 1956, 8, 192.  
 Perret F. Volcanological observations (Publ. 549). Carnegie Inst. of Washington, 1950, 85.  
 Ziess E. G. The Valley of Ten Thousand Smokes.—Nat. Geogr. Soc. Contr. Techn. Papers, Katmai Series, 1929, 1, N 4.