

Зависимость соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} от летучести кислорода и температуры в расплавах гранитоидного состава по экспериментальным данным

О. А. Луканин, М. В. Воловецкий, А. А. Каргальцев
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

lukanin@geokhi.ru

Эксперименты с расплавами гранитного и пантеллеритового составов, проведенные в интервале температур 1220÷1420°C и fO_2 $10^{-0.7}$ ÷ 10^{-11} бар ($P_{\text{общ}} = 1$ атм), показали, что зависимость Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве от летучести кислорода (fO_2) в изотермических условиях описывается уравнением вида $\lg(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = k \lg(fO_2) + q$, где k и q – константы, значения которых зависят от состава расплава и температуры. Степень окисленности железа в более щелочном и железистом пантеллеритовом расплаве при данных fO_2 -Т условиях выше, чем в гранитном. С увеличением температуры при $fO_2 = \text{const}$ отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в обоих типах расплавов уменьшается. Полученные данные сравниваются с результатами предыдущих экспериментальных исследований для гранитоидных расплавов, а также с расчетами, выполненными с использованием предложенных ранее эмпирических уравнений $(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{\text{распл.}} = f(T, fO_2, \text{состав расплава})$. Показано, что имеющиеся эмпирические уравнения плохо согласуются с экспериментальными данными. Предложены новые эмпирические уравнения, которые удовлетворительно описывают экспериментальные данные для двух типов алюмосиликатных кислых расплавов соответственно гранитного и комендит-пантеллеритового состава в области температур ~ 1200(1100)–1450°C.

Ключевые слова: редокс состояние железа, кислые расплавы, летучесть кислорода, гранит, пантеллерит

Ссылка: Луканин, О. А., М. В. Воловецкий, А. А. Каргальцев (2012), Зависимость соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} от летучести кислорода и температуры в расплавах гранитоидного состава по экспериментальным данным, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Введение

Окислительное состояние железа в расплавах, которое во многом определяет их физические свойства и направление эволюции при кристаллизационной дифференциации, зависит от ряда внешних и внутренних параметров – температуры, давления, летучести кислорода, химического состава расплава. Знание влияния этих параметров на соотношение окисного и закисного железа в природных алюмосиликатных расплавах дает возможность реконструировать окислительно-восстановительные условия их формирования. К настоящему времени на основании результатов многочисленных экспериментальных исследований предложено несколько эмпирических уравнений, связывающих редокс-состояние железа, температуру, летучесть кислорода и состав расплава [Sack et al., 1980; Kilinc et al., 1983; Mysen, 1991; Борисов, Шапкин, 1989; Kress, Carmichael, 1991; Николаев и др., 1996; Jayasuriya et al., 2004]. Они довольно хорошо описывают зависимость этих параметров при магматических T- fO_2 параметрах для широкого круга природных силикатных расплавов, главным образом, основного состава. Вместе с тем их применение для расплавов гранитоидного состава остается проблематичным. Несмотря на ряд, проведенных ранее экспериментальных исследований [Sack et al., 1980; Kilinc, et al., 1983; Бычков, Борисов, 1992; Moore et al., 1995], влияние fO_2 и T на отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в алюмосиликатных расплавах кислого состава остается малоизученным. Новые экспериментальные данные, полученные нами для расплавов гранитного и пантеллеритового составов [Воловецкий и др., 2012], позволяет более детально рассмотреть эту проблему.

Экспериментальные данные

Опыты с расплавами гранитного (I2) и пантеллеритового (P9) составов (табл. 1) проводились в интервале температур 1220÷1420°C и fO_2 $10^{-0.7}$ ÷ 10^{-11} бар при общем давлении 1 атм [Воловецкий и др., 2012] в высокотемпературной печи обеспечивающей во время опытов заданное парциальное давление кислорода [Каргальцев и др., 2010]. Валентное состояние

ЛУКАНИН И ДР.: ЗАВИСИМОСТЬ СООТНОШЕНИЯ Fe^{3+}/Fe^{2+} ОТ ЛЕТУЧЕСТИ

железа в закалочных стеклах, полученных после опытов, определялось методом мессбауэровской спектроскопии.

Таблица 1. Химический состав исходных образцов

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	ZrO ₂	Σ
Гранит I2	70.46	0.06	15.28	3.41	0.05	0.14	2.06	4.07	3.95	-	-	99.53
Пантел. P9	69.28	0.36	7.69	7.82	0.31	0.07	0.34	6.61	4.37	0.51	0.33	97.36

Влияние fO_2 . Результаты экспериментов, которые демонстрируют зависимость редокс состояния железа в расплавах (закалочных стеклах) от летучести кислорода при температурах 1220–1340 и 1420°C, показаны на рис.1. Повышение fO_2 в изотермических условиях сопровождается увеличением доли трехвалентного железа в обоих типах кислых расплавов. На графиках зависимости $\lg(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ от $\lg(fO_2)$ при постоянной температуре приведены аппроксимирующие прямые, описывающие экспериментальные данные в виде уравнений

$$\lg(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = k \lg(fO_2) + q \quad (1),$$

где k и q – константы. Степень окисленности железа в более щелочном и железистом пантеллеритовом расплаве при данных fO_2 - T условиях выше, чем в гранитном. Это особенно ясно выражено в окислительных условиях при относительно высоких fO_2 . Коэффициенты k , определяющие наклон изотермических прямых на графиках $\lg(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ - $\lg(fO_2)$ для двух исследуемых составов, хотя и незначительно, отличаются между собой. Для серии I2 0.17 ± 1 при 1340°C и 0.21 ± 3 при 1420°C, для серии P9 при этих же температурах 0.22 ± 2 и 0.24 ± 1 , соответственно. При этом для каждого из составов с повышением температуры наблюдается увеличение коэффициента k . Следует отметить, что прямые линии для I2 и P9, соответствующие разным температурам относятся к расплавам, несколько отличающимся по составу, так как в процессе опыта особенно при высоких температурах 1320 (1340) и 1420°C исходные составы претерпевают некоторые изменения, главным образом, связанные с частичной потерей Na₂O и увеличением содержания Al₂O₃, вследствие взаимодействия расплава с материалом контейнера [Воловецкий и др., 2012].

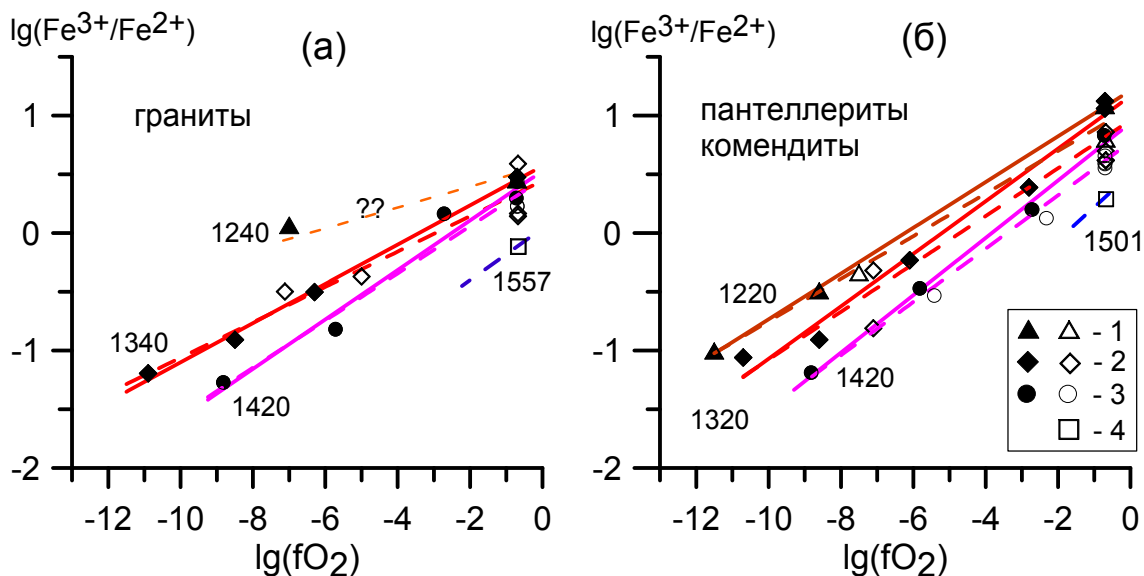


Рис. 1. Зависимость Fe^{3+}/Fe^{2+} от летучести кислорода при различных температурах для гранитных (а), а также пантеллеритовых и комендитовых (б) расплавов
1–4 – экспериментальные данные при разных T (°C) (залитые значки – для составов I2 и P9 [Воловецкий и др.,2012], пустые – для гранитоидных составов по литературным данным [Sack et al., 1980; Kilinc et al., 1983; Bychkov, Borisov, 1992; Moore et al., 1995]): 1 – 1200–1250 (1240 для I2 и 1220 для P9), 2 – 1300–1352 (1340 для I2 и 1320±10 для P9), 3 – 1401–1454 (1420 для I2 и P9), 5 – 1557 и 1501, соответственно для гранитного и комендит-пантеллеритового составов. Для I2 при температуре 1240 °C и $\lg(fO_2) = -7$ равновесное состояние расплава с атмосферой печи, очевидно, не было достигнуто.

ЛУКАНИН И ДР.: ЗАВИСИМОСТЬ СООТНОШЕНИЯ Fe^{3+}/Fe^{2+} ОТ ЛЕТУЧЕСТИ

На графиках рис. 1 представлены также экспериментальные данные других исследователей, полученные при 1 атм и различных $T-fO_2$ условиях для природных гранитоидных расплавов различного состава. Все экспериментально исследованные расплавы, включая I2 и P9, по составу были разделены на две группы (в мас.%): *гранитные* $SiO_2 > 70$ (73–76), $FeO < 3.5$ (3.1–3.4), $Al_2O_3 \geq 12$ (12.0–13.3), $Na_2O+K_2O = 5.7–7.0$ (рис. 1а) и *комендит-пантеллеритовые* (гранитные с повышенной щелочностью и железистостью) $SiO_2 > 69$ (69.3–75), $FeO > 5$ (5.2–8.6), $Al_2O_3 < 12$ (8.1–11.2), $Na_2O+K_2O = 7.0–11$ (рис. 1б). Мольное отношение $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$ для первой группы расплавов составляло 0.6–0.8 (среднее 0.75), для второй 1.1–1.8 (среднее 1.3). Зависимости $lg(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ от $lg(fO_2)$ для каждой из этих групп составов в условиях близких к изотермическим (при температурах 1225 ± 25 , 1326 ± 25 и $1427 \pm 27^\circ C$) также могут быть описаны линейными уравнениями вида (1) (штриховые линии на рис. 1а и б), которые в целом хорошо согласуются с данными для I2 и P9 (табл.2). Изотермические коэффициенты k для комендит-пантеллеритовых расплавов имеет более высокие значения по сравнению с гранитными. Его величина для обоих типов расплавов с повышением температуры увеличивается (табл.2). Таким образом, привлечение данных других исследователей подтверждает возможность изменения k с температурой в сторону увеличения. Вместе с тем из-за неопределенностей используемых экспериментальных данных, связанных с разбросом температур опытов и химического состава используемых расплавов, этот вывод, по-видимому, требует дальнейшей проверки.

Таблица 2. Эмпирические уравнения $Y = k \cdot X + q$, где $X = lg(fO_2)$, $Y = lg(Fe^{3+}/Fe^{2+})$, описывающие влияние fO_2 на соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в гранитных и комендит-пантеллеритовых расплавах при изотермических условиях

T, °C	I2, Граниты	T, °C	P9, Комендит-пантеллериты
1240	-	1220	$Y = 0.195 \cdot X + 1.21$; $R^2 = 0.999$
-	-	1225 ± 25	$(Y = 0.181 \cdot X + 1.06$; $R^2 = 0.986)$
1340	$Y = 0.167 \cdot X + 0.57$; $R^2 = 0.995$	1320 ± 10	$Y = 0.224 \cdot X + 1.17$; $R^2 = 0.980$
1322 ± 22	$(Y = 0.150 \cdot X + 0.45$; $R^2 = 0.942)$	1326 ± 25	$(Y = 0.204 \cdot X + 0.96$; $R^2 = 0.939)$
1420	$Y = 0.211 \cdot X + 0.53$; $R^2 = 0.958$	1420	$Y = 0.244 \cdot X + 0.93$; $R^2 = 0.995$
1430 ± 12	$(Y = 0.201 \cdot X + 0.46$; $R^2 = 0.957)$	1427 ± 27	$(Y = 0.227 \cdot X + 0.78$; $R^2 = 0.979)$

Примечание: в скобках указаны уравнения для двух групп расплавов, полученные на основании обработки всех имеющихся экспериментальных данных, включая данные для I2 и P9.

Влияние температуры. В обоих типах расплавов с ростом температуры при постоянной fO_2 происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} . В закрытой системе, когда Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве постоянно, повышение T сопровождается увеличением fO_2 и наоборот - понижение T вызывает уменьшение fO_2 . Используя расчетные данные по эмпирическим уравнениям (табл.2), на рис. 2 для расплавов I2 и P9 с постоянным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ показаны линии изменения fO_2 с температурой в широком диапазоне температур.

Относительно узкий температурный интервал, в котором имеются надежные экспериментальные данные (особенно для I2), а также неопределенности, возникающие при выводе эмпирических уравнений, обуславливают весьма приближенный характер экстраполяции линий с $Fe^{3+}/\Sigma Fe = const$ за пределы изученного диапазона температур. Вместе с тем графики на рис. 2 отражают некоторые важные особенности влияния T на режим fO_2 в гранитоидных расплавах в условиях закрытой системы. Как видно из графиков наклон линий с постоянным соотношением $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ зависит от степени окисленности железа в расплаве. Для окисленных расплавов ($Fe^{3+}/\Sigma Fe > 60–70\%$) наклон близок к наклону линии буферного равновесия магнетит-гематит. С уменьшением доли Fe^{3+} в расплаве наклон линий уменьшается. Особенно заметно это проявляется для гранитного состава. Для существенно более восстановленных расплавов ($Fe^{3+}/\Sigma Fe < 30–40\%$) наклон становится меньше, чем наклон линии буфера вюстит-магнетит. Следует отметить, что близкий наклон имеют восстановленные кислые тектитовые стекла, имеющие $Fe^{3+}/\Sigma Fe \leq 10\%$, по данным измерения собственной летучести кислорода [Кадик и др., 2003]. Таким образом, в условиях закрытой системы снижение температуры будет сопровождаться значительно более существенным уменьшением fO_2 в восстановленных расплавах, по сравнению с окисленными.

ЛУКАНИН И ДР.: ЗАВИСИМОСТЬ СООТНОШЕНИЯ Fe^{3+}/Fe^{2+} ОТ ЛЕТУЧЕСТИ

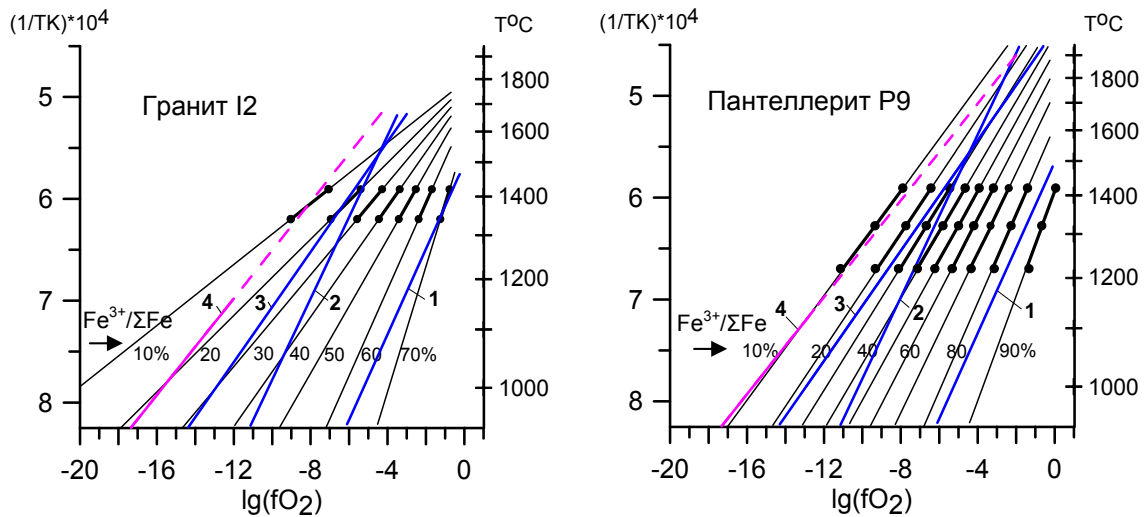


Рис. 2. Влияние температуры на fO_2 при $Fe^{3+}/\Sigma Fe = const$ в расплаве гранита I2 (а) и пантеллерита Р9 (б). Точки, соединенные жирными линиями, – эмпирические данные для исследованного интервала температур. Тонкие линии – экстраполяция этих данных в широком диапазоне температур. 1–3 – буферные равновесия: 1 – магнетит-гематит (МН), 2 – никель-бунзениит (NNO), 3 – вюстит-магнетит (WM). 4 – изменение с температурой собственной fO_2 тектитового стекла по электрохимическим данным [Кадик и др., 2003]: сплошная линия в интервале измерений, штриховая – экстраполяция в область более высоких температур.

Эмпирические уравнения $(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{распл.} = f(T, fO_2, \text{состав расплава})$

На рис. 3 экспериментальные результаты для I2 и P9, выраженные в виде уравнений (1) (табл.2) сравниваются с расчетами для этих же расплавов, выполненными с использованием предложенных ранее эмпирических уравнений, описывающих зависимость редокс-состояния железа от летучести кислорода, температуры и состава расплава:

$$lg(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = h/TK + k lg(fO_2) + \sum d_i X_i + c, \quad (2)$$

где c – константа; h , k и d_i – регрессионные коэффициенты, которые получены путем обработки больших совокупностей экспериментальных данных для всего спектра магматических силикатных расплавов (от ультрабазит-базитовых до кислых) в широком диапазоне T и fO_2 ; X_i – мольные доли оксидов петрогенных элементов.

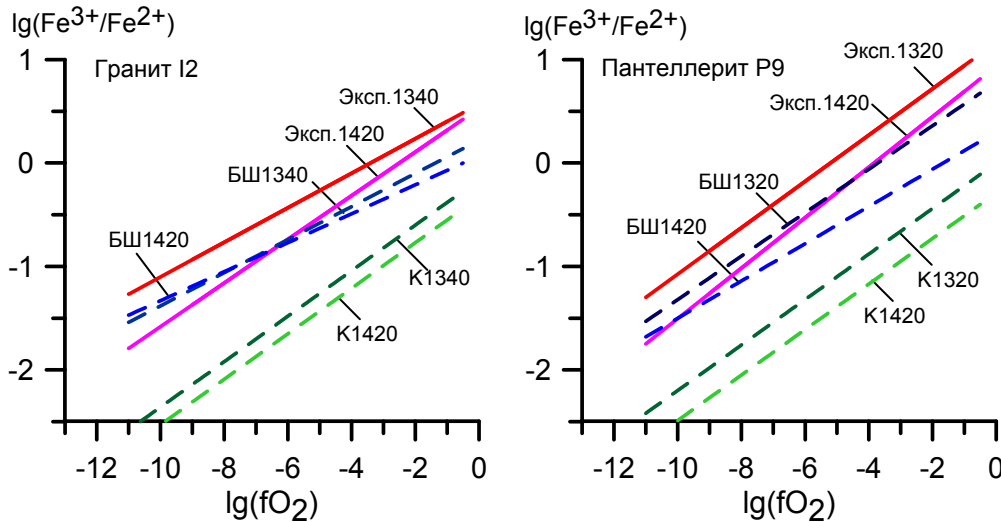


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных для расплавов I2 (а) и P9 (б) при температурах 1340(1320) и 1420°C (сплошные линии) с расчетами по эмпирическим уравнениям Борисова и Шапкина [Борисов, Шапкин, 1989] (штриховые линии БШ) и Килинка с соавторами [Kilinc et al., 1983] (штриховые линии К).

ЛУКАНИН И ДР.: ЗАВИСИМОСТЬ СООТНОШЕНИЯ Fe^{3+}/Fe^{2+} ОТ ЛЕТУЧЕСТИ

Значения коэффициента k , рассчитанные по этим уравнениям, близки к значениям, найденным экспериментально для I2 и P9. Однако в целом результаты расчетов плохо согласуются с полученными экспериментальными данными. Уравнение Борисова и Шапкина [Борисов, Шапкин, 1989], в котором учитывается зависимость h и k от состава расплава, заметно лучше описывает результаты экспериментов с гранитным и пантеллеритовым расплавами в изученной fO_2-T области по сравнению с аналогичными уравнениями с постоянными значениями h и k [Kilinc et al., 1983; и др.]. Последние существенно занижают степень окисленности железа в изученных гранитоидных расплавах при данных fO_2-T параметрах.

Используя все имеющиеся экспериментальные данные, методом наименьших квадратов нами получены новые эмпирические уравнения вида (2) для двух типов алюмосиликатных кислых расплавов гранитного и комендит-пантеллеритового состава. В гранитную группу вошли результаты 17 опытов, главным образом, в интервале 1300–1450°C (+ один опыт при 1557°C), в комендит-пантеллеритовую соответственно 33 опыта, главным образом, в интервале 1196–1454°C (+ по одному опыту при 1005, 1103 и 1501°C). Значения регрессионных коэффициентов для каждого из этих уравнений представлены в табл.3. Коэффициенты h и k имеют постоянные значения и не зависят от состава расплава и температуры.

Таблица 3. Регрессионные коэффициенты уравнений вида (2) для двух типов кислых расплавов гранитного и комендит-пантеллеритового составов.

Тип расплава	k	h	c	d_{SiO_2}	d_{TiO_2}	$d_{Al_2O_3}$	d_{FeO^*}	d_{MgO}	d_{CaO}	d_{Na_2O}	d_{K_2O}
Граниты	0.181	619	-45.2	41.4	485.9	64.5	-6.8	1.2	35.6	62.1	134.1
Коменд.-пантел.	0.196	3226	35.8	-38.6	-2.3	-35.4	-32.1	-93.0	-17.6	-32.7	-29.7

Соответствие экспериментальных и рассчитанных по этим уравнениям данных показано на рис. 4 и 5. Для гранитных расплавов практически во всех случаях расчетные значения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ отличаются от измеренных в экспериментальных образцах не более, чем на 3%. Определение величины $\lg(fO_2)$ по известному отношению Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве дает расхождение для большинства опытов ± 0.2 лог. единицы, однако для сильно восстановленных или окисленных расплавов это расхождение может достигать 0.5–0.8 лог.ед. Тестирование для комендит-пантеллеритовых расплавов демонстрирует более значительный разброс между расчетными и экспериментальными данными: по $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в пределах 4–5%, в отдельных случаях до 8–9%, а по $\lg(fO_2)$ для основной части опытов ± 0.4 лог. ед. (максимум ± 1.1 лог. ед.) (рис.5). Это вполне ожидаемо, вследствие существенно большей неоднородности составов в этой выборке, как по составу, так и по температуре.

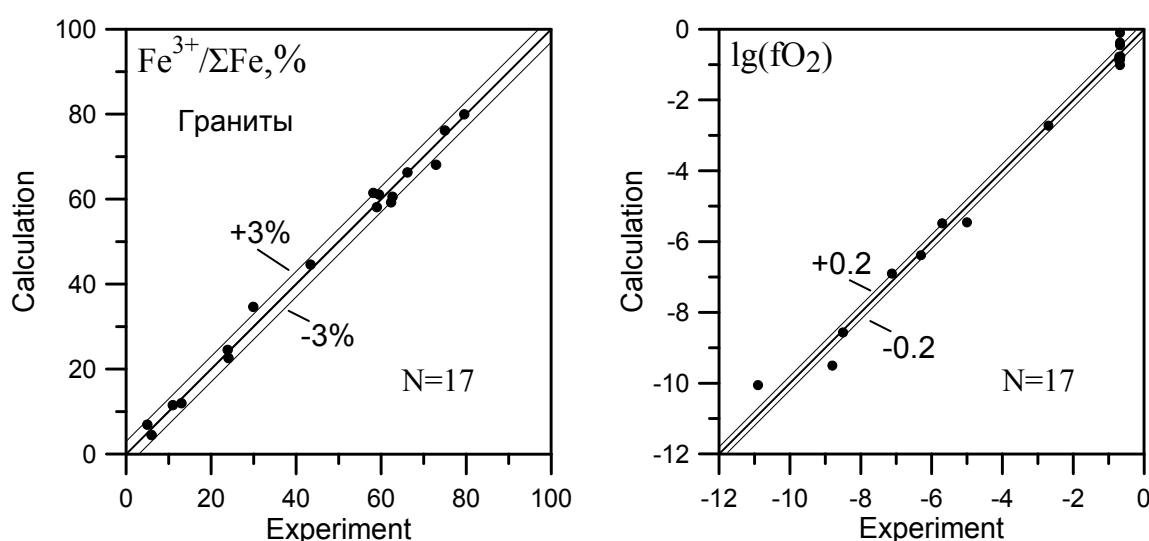


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для расплавов гранитного состава для интервала температур 1300–1557°C. (N – число экспериментальных точек)

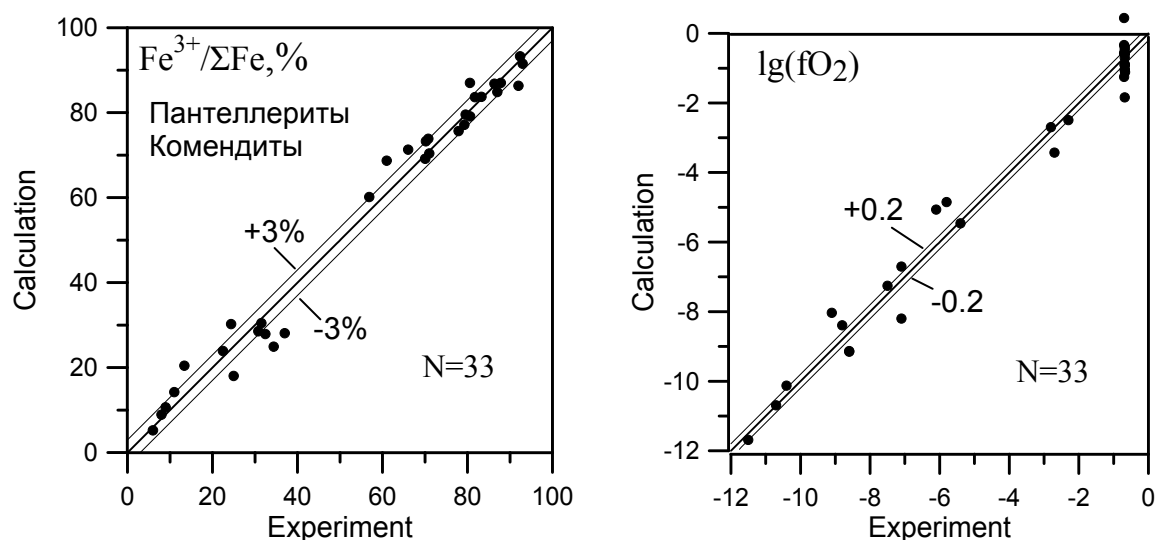


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для расплавов комендит-пантеллеритового состава для интервала температур 1005–1557°C (N – число экспериментальных точек)

Аналогичное регрессионное уравнение, полученное для объединенной выборки всех гранитоидных расплавов, обнаруживает гораздо большие расхождения с экспериментальными данными по сравнению с уравнениями для каждой из двух групп. Отклонения более чем для половины опытов по $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ составляют $\geq 5\%$ (по $lg(fO_2) \geq 0.5$ лог.ед.) и почти для четверти опытов $\geq 10\%$ (соответственно по $lg(fO_2) \geq 1.2$ лог.ед.). Таким образом, только уравнения, предложенные выше для каждой из рассмотренных групп гранитоидов, могут в первом приближении удовлетворительно описывать зависимость $(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{распл.} = f(T, fO_2, состав)$, очевидно, пока в относительно ограниченной области температур $\sim 1200(1100)–1450^\circ C$. Для дальнейшего улучшения такого вида эмпирических уравнений, повышения их точности и расширения диапазона составов и температур, по-видимому, необходимы дополнительные экспериментальные данные, которые дадут возможность учитывать в уравнениях влияние состава и температуры на коэффициенты k и h .

Выводы

1. Влияние летучести кислорода на Fe^{3+}/Fe^{2+} в гранитных и пантеллеритовых расплавах в изотермических условиях (в интервале 1220–1420°C) описывается уравнением вида $lg(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = k \cdot lg(fO_2) + q$, где k и q – константы, которые зависят не только от состава расплава, но и от температуры (табл.2). При данных fO_2 – T условиях степень окисленности железа в более щелочном и железистом пантеллеритовом расплаве выше, чем в гранитном.

2. В обоих типах расплавов с ростом температуры при постоянной fO_2 происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} . В закрытой системе, когда Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве постоянно, повышение T сопровождается увеличением fO_2 и наоборот – понижение T приводит к уменьшению fO_2 . В относительно более восстановленных расплавах снижение T вызывает более существенное уменьшение fO_2 по сравнению с окисленными.

3. Новые эмпирические уравнения (табл.3), полученные нами на основании обработки собственных и имеющихся экспериментальных данных, позволяют в первом приближении удовлетворительно описывать зависимость $(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{распл.} = f(T, fO_2, состав расплава)$ для двух типов алюмосиликатных кислых расплавов гранитного и комендит-пантеллеритового состава в относительно ограниченной области температур $\sim 1200(1100)–1450^\circ C$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-05-00022, 11-05-00926).

Литература

Борисов, А. А., А. И. Шапкин (1989). Новое эмпирическое уравнение зависимости отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в природных расплавах от их состава, летучести кислорода и температуры, *Геохимия*, №6, сс. 892–898.

ЛУКАНИН И ДР.: ЗАВИСИМОСТЬ СООТНОШЕНИЯ Fe^{3+}/Fe^{2+} ОТ ЛЕТУЧЕСТИ

Бычков, А. М., А. А. Борисов (1992). Влияние температуры и летучести кислорода на структурное и валентное состояние ионов Fe в риолитовых расплавах, *Геохимия*, №11, сс. 1507–1511.

Николаев, Г. С., А. А. Борисов, А. А. Арискин (1996). Расчет соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в магматических расплавах: тестирование и дополнительная калибровка эмпирических уравнений для различных петрохимических серий, *Геохимия*, №8, сс. 713–722.

Воловецкий, М. В., О. А. Луканин, В. С. Русаков, А. А. Каргальцев (2012). Влияние летучести кислорода и температуры на редокс состояние атомов железа в природных алюмосиликатных расплавах кислого состава, *Геохимия*, №4, сс. 362–377. [Volovetskii, M. V., Lukanin O. A., Rusakov V. S., Kargal'tsev A. A. (2012) Influence of oxygen fugacity and temperature on the redox state of iron in natural silicic aluminosilicate melts, *Geochemistry International*, v. 50, No. 4, pp. 330–343].

Кадик, А. А., О. А. Луканин, Е. В. Жаркова, В. И. Фельдман (2003). Режим кислорода и водорода (воды) при формировании тектитов, *Геохимия*, №9, сс.950–967. [Kadik, A. A., Lukanin O. A., Zharkova E. V., Fel'dman V. I. Oxygen and hydrogen (water) regime during tektite formation, *Geochemistry International*, v. 41, No 9, pp. 865–880].

Каргальцев, А. А., М. В. Воловецкий, А. А. Кадик, О. А. Луканин (2009). Высокотемпературная печь с регулируемым режимом кислорода для исследования фазовых и окислительно-восстановительных реакций в силикатных и оксидных системах при 1 атм. *Геохимия*, № 7, сс. 769–774. [Kargal'tsev, A.A., Volovetskii M.V., Kadik A.A., Lukanin O.A. (2009) A high-temperature furnace with a controlled oxygen regime for studying phase and redox reactions in silicate and oxide systems at 1 atm, *Geochemistry International*, v. 47, No. 7, pp. 725–730.]

Kilinc, A., I. S. E. Carmichael, M. L. Rivers, R. O. Sack (1983). The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air, *Contrib Mineral. Petrol.*, v. 83, pp. 136–140.

Kress, V. C., I. S.E. Carmichael (1991). The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states, *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 108, pp. 82–92.

Mysen, B. O. (1991) Relations between structure, redox equilibria of iron and properties of magmatic liquids, *Physical Chemistry of Magma (eds.: L.L. Perchuk and I. Kushiro)*. Springer Verlag, Chapter 2, pp. 41–98.

Jayasuriya, K. D., H. St. C. O'Neil, A. Berry, S. J. Campbell (2004). A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts, *Amer. Mineral.*, v. 89, pp. 1597–1609.

Moore, G., K. Righter, I. S. E. Carmichael (1995). The effect of dissolved water on the oxidation state of iron in natural silicate liquids, *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 120, No 1, pp. 170–179.

Sack, R. O., I. S. E. Carmichael., M. Rivers, M. S. Ghiorso (1980). Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar, *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 75, pp. 369–376.