

УДК 550.843

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКТИТОВ

© 2003 г. А. А. Кадик, Е. В. Жаркова, В. И. Фельдман

Представлено академиком Л.Н. Когарко 18.03.2003 г.

Поступило 25.03.2003 г.

Исследователи выделяют две группы стекол, образование которых определяется космическими коллизиями на поверхности Земли. К ним относятся небольшие стеклянные тела, известные как тектиты [1, 2], и стекла – продукты ударного плавления, которые наблюдаются вблизи или непосредственно в метеоритных кратерах [3]. Они образуют поля рассеяния в некоторых районах земного шара (Австралия, Индокитай, Филиппины, Северная Америка, Чехия и Словакия и др.). Тектиты обогащены кремнеземом и по химическому составу близки к земным вулканическим стеклам – обсидианам, хотя отличаются от них более низким содержанием щелочей. Возраст тектитов составляет 0.7–35 млн. лет. Импактные стекла в метеоритных кратерах различны по химическому составу, который находится в тесной зависимости от родоначальных пород.

Отсутствие непосредственной связи большинства тектитов с кратером-источником является одной из причин того, что первоначальные гипотезы основывались на их внеземном происхождении [4]. В частности, предполагалось, что они являются продуктами импактных процессов на поверхности Луны, которые достигли Земли. Однако в настоящее время большинство исследователей, основываясь на сравнении химического состава тектитов с химическим составом осадочных и гранитных пород земной коры, приходят к заключению об их земном происхождении в необычных энергетических условиях [2, 3]. Эти условия связаны с проникновением космических тел в атмосферу Земли на больших скоростях и их динамическим воздействием на породы коры с экстремальным плавлением и испарениями силикатного вещества. В рамках этих представлений тектитовые стекла являются продуктами закалки

жидкого конденсата и паровой фазы в условиях быстрого охлаждения. Так, согласно [5], температура испарения силикатного вещества могла достигать 10 000°C, а скорость охлаждения конденсата составляла 2–20°C в секунду [6]. Предполагаются и более высокие значения, достигающие 80°C в секунду.

Окислительно-восстановительное состояние тектитовых стекол, устанавливаемое путем изменения их собственной летучести кислорода ( $f_{O_2}$ ) [3, 4] или определением соотношения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  [5–7], является одним из способов, который может привести к более глубокому пониманию условий формирования продуктов импактного плавления и испарения. Можно предположить, что режим летучести кислорода должен отражать особенности химической дифференциации вещества и структурного состояния силикатной жидкости и его пара в экстремальных температурных условиях. Высокотемпературные процессы в силикатных расплавах сопровождаются деполимеризацией алюмосиликатных ионов и ионизацией пара и, следовательно, изменением химической активности кислорода. Вклад в окислительно-восстановительное состояние тектитовых стекол мог внести и материал космического происхождения, вовлеченный в плавление. По-видимому, одним из процессов, который оказывает влияние на окислительно-восстановительное состояние импактитов, является дегазация расплавов при плавлении материнских пород [2].

Наблюдаемые импактные явления, приводящие к образованию тектитов и других продуктов плавления земной коры, в какой-то степени могут быть природной моделью тех процессов, которые происходили на ранних этапах формирования Земли под воздействием крупных ударных событий [8]. Предполагается, что на заключительных стадиях аккреции вещество Земли претерпело не только ударную дегазацию, но и ударное плавление и испарение [8].

Для исследования были взяты два образца молдавитов (Люченице и Коросеки, Чехия) и два

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского  
Российской Академии наук, Москва  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова*

образца индошинитов (Индокитай, Вьетнам), химический состав которых приведен в табл. 1.

Молдавиты связывают с выбросом перегретого вещества из ударного кратера. Они относятся к наиболее изученной по химическому составу, микроструктуре и содержанию летучих компонентов группе тектитов. Исследования Энгельгарта У.В. [9] позволяют предположить, что родоначальными породами молдавитов являются миоценовые осадочные породы (песчаники, карбонаты, глины).

Определения собственной летучести кислорода тектитовых стекол проводили на высокотемпературной установке на основе двух твердых циркониевых электролитов в интервале температур от 800 до 1100°C и нормальном давлении. Основополагающие принципы подобных исследований изложены в [10].

Расчет проводили по линейной зависимости:

$$\lg f_{O_2} = A - B/T(K). \quad (1)$$

Точность измерения составляет  $\pm 0.1-0.2$  логарифма единицы при циклическом повышении и понижении температуры во время экспериментов (рис. 1, табл. 2).

Измерения показывают, что значения  $f_{O_2}$  для молдавитов и индошинита (Вьетнам) в координатах  $\lg f_{O_2} - T$  при температурах 900–1100°C лежат между буферными равновесиями FeO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (WM) и Fe–FeO (IW). При температурах ниже 900°C их значения  $f_{O_2}$  оказываются ниже величин  $f_{O_2}$  IW. Индошинит (Индокитай) характеризуется более высокими значениями  $f_{O_2}$ , которые при температурах 800–1100°C лежат выше  $f_{O_2}$

WM. Наклон  $B = \frac{d \lg f_{O_2}}{d(1/T)}$  линейной зависимости

(1) для тектитовых стекол близок к таковому для буферного равновесия WM. Это дает основания предполагать, что главным фактором, который контролирует окислительно-восстановительные реакции в этих тектитовых стеклах, является соотношение Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Возможно, что в области низких значений летучести кислорода, которые характерны для тектитов, окислительно-восстановительные реакции определяются более сложными равновесиями Fe<sup>3+</sup>–Fe<sup>2+</sup>–Fe<sup>0</sup>, где Fe<sup>0</sup> – железо, находится в расплаве в атомарной форме [6]. Заключение о восстановленном характере импактных стекол, основанное на электрохимических исследованиях, согласуется с результатами Уолтера Л.С. и Доана А.С. [3], которые с помощью кислородных электрохимических ячеек определили летучесть кислорода индошинитов между 650 и 850°C. Аналогичный метод был при-

**Таблица 1.** Химический состав тектитов, использованных в эксперименте

Оксид	Молдавит (Люченице, Чехия)	Молдавит (Коросеки, Чехия)	Индошинит (Индокитай, № 2684)	Индошинит (Вьетнам)
SiO <sub>2</sub>	78.14	81.02	75.51	75.61
TiO <sub>2</sub>	0.24	0.27	0.67	0.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.13	9.40	12.78	12.60
FeO	1.41	1.36	4.03	4.50
MgO	1.83	1.62	1.69	2.26
CaO	2.64	2.46	1.36	1.77
Na <sub>2</sub> O	0.40	0.23	1.04	0.86
K <sub>2</sub> O	3.43	3.85	2.90	2.26
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.00	0.02	0.10
MnO	0.00	0.00	0.05	0.05
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	0.06	0.00	0.03	0.00
Сумма	97.46	100.21	100.08	100.72

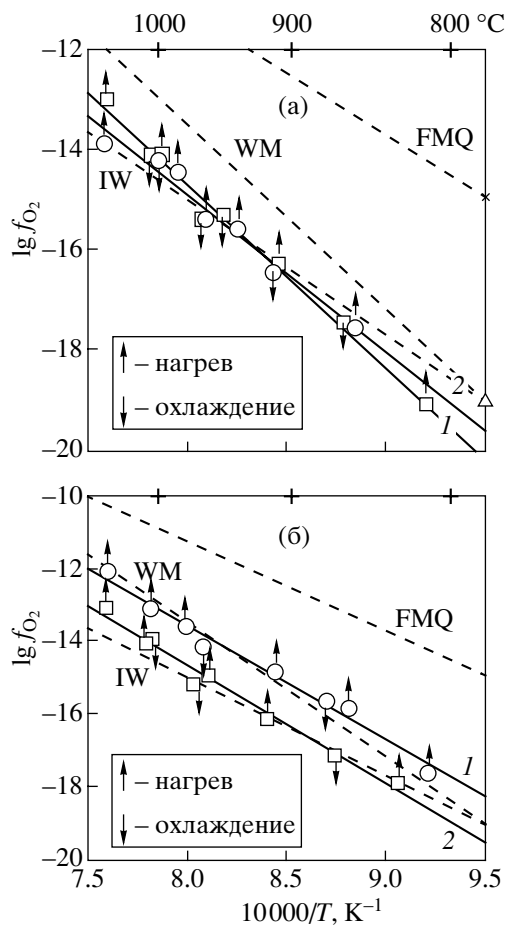
**Таблица 2.** Значения коэффициентов  $A$  и  $B$  в уравнении  $\lg f_{O_2} = A - B/T(K)$  для тектитов, использованных в экспериментах

№ п/п	Образец	$A$	$B$	$r$	$n$
1.	Молдавит (Люченице, Чехия)	10.149	31303.6	0.985	7
2.	Молдавит (Коросеки, Чехия)	14.435	36409.4	0.995	8
3.	Индошинит (Индокитай, № 2684)	11.426	31234.7	0.991	8
4.	Индошинит (Вьетнам)	11.029	32112.0	0.992	8

Примечание.  $r$  – коэффициент корреляции,  $n$  – количество экспериментальных точек.

менен Бреттом Р. и Сато М. [4] для измерения летучести кислорода бедиазитов между 480 и 990°C. В первом случае при 800°C  $f_{O_2} = 10^{-21}$ , а во втором  $f_{O_2} = 10^{-20}$ . Эти значения  $f_{O_2}$  ниже таковых для буферного равновесия WM.

Экспериментальные определения  $f_{O_2}$  молдавитов и индошинитов свидетельствуют о том, что в широкой области температур они существенно более восстановлены по сравнению с магматическими расплавами корового и мантийного происхождения. Так значения  $f_{O_2}$  базальтовых магм океанического дна лежат в области от 0.5 до –1.5  $\Delta \lg f_{O_2}$  (FMQ), в то время как значения  $f_{O_2}$  для

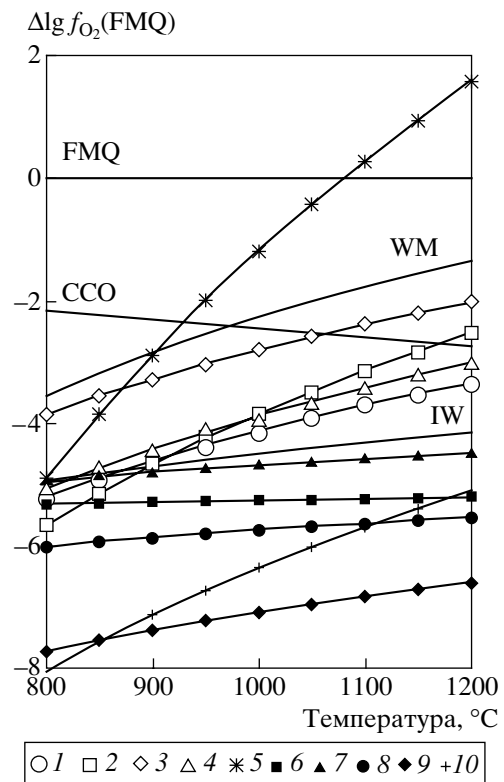


**Рис. 1.** Электрохимическое определение  $f_{O_2}$  тектитовых стекол: *a* – молдавит (1 – Люченице, 2 – Коросеки); *b* – индошинит (1 – Индокитай, 2 – Вьетнам) при температурах 800–1100°C. Для сравнения приведены значения  $f_{O_2}$  кислородных буферных равновесий фаялит–магнетит–кварц (FMQ), вюстит–магнетит (WM), железо–вюстит (IW). Стрелка вверх – измерения при повышении температуры; стрелка вниз – измерения при понижении температуры.

молдавитов и индошинитов лежат в области от  $-3$  до  $-6$   $\Delta \lg f_{O_2}(\text{FMQ})$  при температурах 800–1200°C.

Вместе с тем  $f_{O_2}$  молдавитов и индошинитов значительно выше тех значений  $f_{O_2}$ , которые свойственны углистым, обыкновенным и энстатитовым хондритам (рис. 2). Летучести кислорода метеоритного материала в целом лежат в области значений  $f_{O_2}$ , которая определяется равновесием металлической фазы с силикатными минералами.

Восстановленный характер молдавитов и индошинитов находит свое подтверждение в низких содержаниях  $\text{Fe}^{3+}$ , которые являются одной из ха-



**Рис. 2.** Сравнение измеренных значений  $f_{O_2}$  тектитовых стекол с  $f_{O_2}$  некоторых метеоритов согласно [4].

Для тектитовых стекол: 1 – молдавит (Люченице); 2 – молдавит (Коросеки); 3 – индошинит (Индокитай); 4 – индошинит (Вьетнам); 5 – иризит (Аральск); для метеоритов: 6 и 7 – обыкновенные хондриты LL3 (Семаркона) и L5 (Фармингтон); 8 – Н6 (Гуарена); 9 – энстатитовый хондрит Е6 (Хвигис); 10 – палласит (Салта). Остальные обозначения такие же, как на рис. 1.

рактерных особенностей тектитов [5–7]. Следует отметить, что определение концентраций  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в тектитовых стеклах встречает определенные методические трудности, которые связаны с низким общим содержанием железа и  $\text{Fe}^{3+}$ , что в значительной степени обусловило разброс между данными различных авторов [7].

Согласно [5] средние значения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в молдавитах, определенные спектрометрическим методом, составляют  $0.11 \pm 0.04$ . Для тектитов из Австралии и Таиланда при определении концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  методом восстановительного титрования найдены более низкие значения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , близкие к 0.05 [6]. В работе [7], методически наиболее обстоятельной, использованы три метода для определения соотношений  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ : спектроскопия Мёссбауера, мокрая химия и колориметрический метод. Для трех австралийских тектитов определенные значения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  лежат в области 0.03–0.10 (табл. 3). Установлено, что в целом химические методы дают более высокие

**Таблица 3.** Соотношения  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в тектитовых стеклах, оцененные на основании электрохимических измерений  $f_{O_2}$  (уравнение 1)

Параметр	Исследованные образцы				Литературные данные		
	молдавит (Люченице)	молдавит (Коросеки)	индошинит (Вьетнам)	индошинит (Индокитай)	тайландиты		
					1	2	3
$t, ^\circ C$	1000	1000	1000	1000			
$lg(f_{O_2})$	-14.44	-14.17	-14.19	-13.11			
$Fe_{tot}, \text{ мас. } \%$	1.09	1.05	3.49	3.13	3.65(8)	3.76(10)	
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	0.054	0.049	0.062	0.094	0.110(19)	0.086(23)	0.048(14)
$Fe^{3+}/Fe_{tot}$	0.051	0.047	0.058	0.086	0.106(17)	0.078(19)	0.046(15)

Примечание. Средние значения для 5 образцов тайландита получены различными методами: 1 – колориметрия; 2 – бихроматное титрование; 3 – мессбауэровская спектроскопия [7]. В скобках показаны величина стандартного отклонения (последние значащие цифры).

значения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  по сравнению с инструментальными методами.

Электрохимические определения собственной летучести кислорода тектитовых стекол могут быть использованы для определения в них  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Согласно [11] соотношения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и  $f_{O_2}$  для магматических расплавов широкого состава определяются зависимостью:

$$lg(N_{Fe_2O_3}/N_{FeO}) = a lg f_{O_2} + b/T + c \sum d_i N_i, \quad (2)$$

где  $a, b, c$  – коэффициенты, найденные при регрессионном анализе,  $T$  – абсолютная температура,  $d_i$  – коэффициенты при мольных долях компонентов расплава,  $N_{Fe_2O_3}$  и  $N_{FeO}$  – мольные доли  $Fe_2O_3$  и  $FeO$  в расплаве. Согласно зависимости (2)  $f_{O_2}$  молдавитов при 1000–1200°C соответствуют концентрациям  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в стеклах ( $Fe^{3+}/\sum Fe = 0.041$ – $0.043$ ), которые близки к определениям  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  химическими и инструментальными методами (табл. 3).

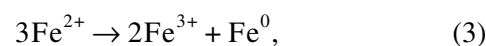
Низкие значения  $f_{O_2}$  тектитов могут быть обусловлены либо восстановительным характером исходных пород, либо особенностями высокотемпературной дифференциации силикатного вещества. Первые представления развиты в [6]. На основании чрезвычайно низкого содержания  $Fe^{3+}$  авторы склонны предполагать лунное происхождение тектитов. Однако, как указывалось ранее, накопившиеся геохимические данные свидетельствуют об их земном происхождении.

Влияние плавления на  $f_{O_2}$  определяется переходом кристаллического вещества в жидкое состояние и  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  между расплавом и кристаллами. По существующим оценкам он сопровож-

дается преимущественным вхождением  $Fe^{3+}$  в расплав и повышением собственной летучести кислорода по сравнению с  $f_{O_2}$  исходных пород [12]. Однако тектиты существенно более восстановлены, чем родоначальные породы коры. Таким образом, фракционирование  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  при плавлении не может быть ответственно за их восстановительный характер.

Можно предположить, что низкие значения летучести кислорода тектитовых стекол обусловлены химическим взаимодействием расплавов с восстановленным метеоритным веществом. Более высокое содержание элементов платиновой группы в некоторых импактных стеклах по сравнению с материнскими породами свидетельствует о возможности ассимиляции некоторого количества метеоритного вещества. Вместе с тем содержание платиноидов, характерное для тектитов, свидетельствует о весьма ограниченной возможности подобной ассимиляции [1].

Более общей причиной изменения окислительно-восстановительного состояния продуктов импактного плавления в условиях высокого сжатия следовало бы считать диспропорционирование  $FeO$  в силикатных расплавах при высоких давлениях. Это явление было установлено П.М. Беллом [13] на примере базальтового расплава, для которого при температуре 2000°C и давлении 10–15 ГПа была установлена реакция



т.е. реакция восстановления с формированием металлического железа и  $Fe^{3+}$  в расплаве. В процессе импактного сжатия достигаются высокие давление и температуры, которые близки к условиям экспериментов с базальтовой жидкостью [13], однако низкое содержание  $Fe^{3+}$  в тектитах

ставит под сомнение участие реакции (3) в их формировании.

На окислительно-восстановительное состояние продуктов импактного плавления могут оказать влияние летучие компоненты системы C–O–H в момент плавления пород или при дегазации расплавов [14, 15].

Некоторые свидетельства влияния летучих получены при изучении газовых компонентов (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O), пемз и стекол из метеоритного кратера Эльгытыган [2]. Пропорции CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O, полученные при нагревании стекол, соответствуют увеличению степени восстановленности при переходе от стекол к пемзам, которые являются продуктами активной дегазации расплавов [2]. Это позволяет рассматривать процесс дегазации расплавов в качестве одной из причин понижения летучести кислорода в момент импактного плавления родоначальных пород. Одним из факторов воздействия дегазации на окислительно-восстановительное состояние расплавов является диссипация водорода в открытых условиях [15]. Она должна привести к повышению  $f_{O_2}$  расплавов. Этот механизм находится в несомненном противоречии с восстановительным характером импактных стекол. Таким образом, можно заключить, что, по-видимому, диссипация водорода была весьма ограничена.

На режим кислорода может повлиять селективное испарение компонентов расплава и, соответственно, изменение его химического состава и структуры. Однако, как показали термодинамические расчеты, парциальное давление кислорода на 3–5 порядков ниже парциального давления паров железа [16]. Это исключает преимущественную потерю O<sub>2</sub> по сравнению с Fe и, соответственно, роль потери O<sub>2</sub> в создании условий для формирования восстановленных расплавов. Аналогичные рассуждения остаются справедливыми и для тектитовых конденсатов из паровой фазы. Исключительно высокие парциальные давления различных форм железа в паровой фазе по сравнению с другими компонентами расплава подтверждаются экспериментами по испарению силикатных расплавов в условиях вакуума.

Ударные эксперименты [8] подтверждают наблюдения [9] относительно особенностей испарения тектитов в условиях быстрого расширения. Изучение состава конденсатов после экспериментов показало, что его не всегда можно объяснить, исходя из летучести их компонентов. Предполагается, что мгновенное образование пара приводит к формированию в нем сложных атомно-молекулярных группировок – кластеров испарения. В состав кластеров испарения могут входить несовместимые по летучести элементы, что обеспечивает совместное испарение и транспорт в паровой фазе летучих и нелетучих компонентов.

Подводя итоги обсуждению тех факторов, которые могли повлиять на  $f_{O_2}$ , тектитов во время их формирования в экстремальных энергетических условиях, следует исключить процессы, которые, как представляется, не могут быть ответственны за восстановленный характер тектитов. К ним относятся распределение Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> между кристаллами и силикатной жидкостью при плавлении, диспропорционирование FeO расплава согласно реакции (3), диссипация водорода или кислорода из расплава или паровой фазы, селективное испарение компонентов расплава.

Хотя механизм изменения валентности железа в ударных процессах во многом остается неясным, авторы склонны предполагать, что объяснение восстановительного характера тектитовых стекол следует искать в процессах высокотемпературной конденсации силикатного вещества из ионизированного пара [9]. В рамках этой гипотезы высокие соотношения Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> могут определяться особенностями вхождения форм железа в структуру формирующегося конденсата, которое определяется ионным радиусом Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Какую-то роль в разделении Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> могли играть и кластеры испарения [8], природа которых остается неясной.

## ВЫВОДЫ

1. Электрохимические определения  $f_{O_2}$  молдавитов и индошинитов свидетельствуют о том, что эти тектиты существенно более восстановлены по сравнению с магматическими расплавами корового и мантийного происхождения. Вместе с тем  $f_{O_2}$  молдавитов и индошинитов значительно выше тех значений летучести кислорода, которые свойственны углистым, обыкновенным и энстатитовым хондритам.

2. Предполагается, что восстановительный характер тектитовых стекол и высокое содержание Fe<sup>2+</sup> в них связаны с особенностями химических и динамических процессов при формировании паровой и расплавных фаз при импактных событиях в условиях экстремального энергетического воздействия. Наибольшее влияние на диспропорционирование железа и других компонентов, по-видимому, имеют процессы конденсации силикатных жидкостей из высокотемпературного пара. Влияние плавления и последующего испарения образующихся расплавов представляется более ограниченным.

3. Наблюдаемые 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. Восстанови-

тельный характер тектитов позволяет предполагать, что они приводили к образованию силикатного материала с низким значением  $f_{O_2}$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-05-64735).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koeberl C. // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 1986. V. 14. P. 323–350.
2. Фельдман В.И. Петрология импактитов. М.: Изд-во МГУ, 1990. 299 с.
3. Walter L.S., Doan A.S. In: NASA Astrophysics Data System (ADS). Houston: Meteorit. Soc., 1969. V. 4. № 149. P. 295–296.
4. Brett R., Sato M. In: Conf. Lunar and Planetary Science XIV. Houston: Lunar and Planet. Inst., 1983. P. 69–70.
5. Philpotts J.A., Pinson W.H. // Geochim. et cosmochim. acta. 1966. V. 30. P. 253–266.
6. Schreiber H.D., Minnix L.M., Balazs G.B. // J. Noncryst. Solids. 1984. V. 67. P. 349–359.
7. Fudali R.F., Dyar M.D., Griscom D.L., Schreiber H.D. // Geochim. et cosmochim. acta. 1987. V. 51. P. 2749–2756.
8. Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В. // Геохимия. 2000. № 10. С. 1027–1045.
9. Engelhardt W.V., Luft E., Arndt J. et al. // Geochim. et cosmochim. acta. 1987. V. 51. P. 1425–1443.
10. Sato M. // Geol. Soc. Amer. Mem. 1972. V. 135. P. 289–307.
11. Sack R.O., Carmichael I.S.E., Rivers M., Ghiorso M.S. // Contribs Mineral and Petrol. 1980. V. 75. P. 369–376.
12. Amundsen H.E.F., Newmann E.-R. // Geochim. et cosmochim. acta. 1992. V. 56. P. 2408–2416.
13. Bell P.M., Mao H.K., Weeks R.A., Van Valkenburg A. // Rept. Carnegie Ins. Year Book. 1976. V. 75. P. 515–520.
14. Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. М.: Наука, 1986. 96 с.
15. Луканин О.А., Луканин А.О. // Петрология. 1993. Т. 1. № 3. С. 292–299.