

УДК 550.41

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕКТИТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛЕЙ РАССЕЯНИЯ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА

© 2021 г. О. А. Луканин^{1,*}, Е. В. Жаркова^{1,**}, В. Г. Сенин¹

Представлено академиком РАН Л.Н. Когарко 22.12.2020 г.

Поступило 11.01.2021 г.

После доработки 13.01.2021 г.

Принято к публикации 14.01.2021 г.

Представлены результаты измерений собственной летучести кислорода (fO_2) различных типов тектитов из европейской и австрало-азиатских полей рассеяния (молдавитов, индошинитов, филиппинитов и австралитов), выполненных электрохимическим методом с использованием установки с двумя твердыми электролитами. Значения fO_2 тектитовых стекол в исследуемом интервале температур 800–1050°C располагаются между буферными равновесиями железо–вюстит и вюстит–магнетит. Они демонстрируют значительно более восстановленный характер тектитов по сравнению с магматическими расплавами (вулканическими стеклами) корового и мантийного происхождения. Среди австрало-азиатских тектитов наиболее широкие вариации fO_2 наблюдаются в индошинитах, среди которых встречаются более разнообразные виды тектитов (типа Муонг-Нонг и сплэт-форм) и которые находятся гораздо ближе к гипотетическому родительскому ударному кратеру, чем филиппиниты и австралиты. При температурах выше температуры полного плавления ($\geq 1000^\circ\text{C}$) fO_2 для всех тектитовых стекол значительно выше тех значений fO_2 , которые соответствуют равновесию металлической фазы железа с силикатным расплавом. Предполагается, что нахождение в некоторых тектитах микровключений металлического железа совместно с вюститом, а также с магнетитом и гематитом связано с неравновесным протеканием процессов на разных стадиях формирования тектитов.

Ключевые слова: тектиты, молдавиты, индошиниты, австралиты, филиппиниты, собственная летучесть кислорода, ударные процессы

DOI: 10.31857/S2686739721040101

Чрезвычайно низкие соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (0.02–0.12), а также низкие содержания воды (<0.05 мас. %) в тектитах по сравнению с земными природными стеклами магматического происхождения послужили основой для различных гипотез об их внеземном происхождении ([1, 2] и др.). К настоящему времени детальными исследованиями надежно установлена генетическая связь, по крайней мере, большинства разновидностей тектитов и тектитоподобных стекол с образованием конкретных ударных кратеров на поверхности Земли ([3–5] и др.). В соответствии с этой точкой зрения восстановительный характер

тектитов и другие особенности их химического состава являются результатом преобразования вещества земных горных пород (мишени) и метеоритов (ударника) при ударных событиях большой мощности в условиях сверхвысоких давлений и температур. Тектитовые стекла рассматриваются как продукты закалки образующихся в импактном процессе высокотемпературных расплавов и/или жидких конденсатов паровой фазы [6–9]. Первые определения собственной летучести кислорода (fO_2), выполненные электрохимическим методом для отдельных образцов тектитов, показали значительно более низкие значения fO_2 в сравнении с земными породами мишени различного генезиса [10–12]. Тем самым они подтвердили протекание реакций восстановления при плавлении и испарении вещества в импактном процессе, которые приводят к формированию тектитов и импактитов.

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: lukanin@geokhi.ru

** E-mail: zharkova@geokhi.ru

Таблица 1. Химический состав тектитов, использованных в эксперименте

Окислы	Молдавит, Лочнице, Чехия	Молдавит, Коросеки, Чехия	Молдавит, Врабче, Чехия	Австралит № 15135, 3. Австралия	Филиппинит № 1239, Пров. Рисал	Индошинит, № 2684, Индокитай	Индошинит, Вьетнам	Индошинит Лам Донг (LD), Вьетнам	Индошинит (К), Вьетнам
SiO ₂	78.14	81.02	77.55	72.91	71.69	75.51	75.61	80.64	73.52
TiO ₂	0.24	0.27	0.31	0.74	0.85	0.67	0.71	0.49	0.8
Al ₂ O ₃	10.13	9.40	10.36	13.47	13.89	12.78	12.60	8.39	13.0
FeO	1.41	1.36	1.50	4.11	4.53	4.03	4.50	3.07	4.67
MgO	1.83	1.62	2.08	2.12	2.3	1.69	2.26	1.4	2.14
CaO	2.64	2.46	2.63	3.03	2.67	1.36	1.77	2.01	1.87
Na ₂ O	0.40	0.23	0.52	1.16	1.12	1.04	0.86	1.01	1.01
K ₂ O	3.43	3.85	3.52	2.26	2.36	2.90	2.26	2.18	2.51
Cr ₂ O ₃	0.01	нпо	н.о.	0.03	нпо	0.02	0.10	0.04	0.1
MnO	н.о.	н.о.	0.07	0.14	0.09	0.05	0.05	0.09	0.11
NiO	нпо	нпо	нпо.	нпо	0.04	нпо	нпо	нпо	нпо
CuO	0.06	нпо	н.о.	0.04	0.06	0.03	нпо	нпо	0.07
V ₂ O ₅	нпо	нпо	н.о.	нпо	0.05	нпо	нпо	0.02	0.15
Сумма	97.46	100.21	98.54	100.01	99.65	100.08	100.72	99.34	99.94

Примечание. Средние значения, измеренные на Сатеса SX-100 в 3 точках. FeO* – общее содержание FeO, нпо – ниже предела обнаружения, н.о. – не определялось.

В данном сообщении приведены результаты электрохимических измерений собственной летучести кислорода для коллекции тектитов из различных полей рассеяния. Основная цель исследования состояла в выяснении вариаций редокс-состояния тектитов в зависимости от их типа и разновидности, а также от степени их удаленности от предполагаемого родительского кратера.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Для исследования были отобраны стекла из девяти образцов тектитов. Три образца молдавитов из различных мест их нахождения в Европе (Чехии) представляют собой фрагменты небольших, как правило, вытянутых трубчатых тел диаметром 0.5–1 и длиной 1.5–2 см. Формирование молдавитов связывают с направленным выбросом перегретого вещества из ударного кратера Рис, расположенного в южной Германии ([3] и др.). Четыре образца индошинитов из Индокитая, а также по одному образцу из Филиппин и Австралии. Все они относятся к обширному австрало-азиатскому полю рассеяния тектитов и микротектитов, которые генетически связаны с одним гигантским ударным событием вблизи полуострова Индокитай ([13] и др.). Среди индошинитов один образец относится к тектитам типа

Муонг Нонг (фрагмент неправильной формы 3 × 5 см), остальные три имеют лепешкообразные формы (splatforms) диаметром 3–3.5 см и толщиной ~1–2 см. Филиппинит и австралит относятся к сплэш-форм (splashform) разновидности тектитов, имеющих чечевицеобразные формы диаметром 1.5–1.8 см и толщиной 1–1.3 см. Сохранившийся местами по диаметру образцов филиппинита и австралита стеклянный ободок (фланец) свидетельствует о том, что эти образцы испытали абляцию во время полета в атмосфере.

Для экспериментальных определений собственной летучести кислорода использовались небольшие кусочки чистых прозрачных стекол (1–3 мм) общей массой 70–90 мг, тщательно отобранные под биноклем для того, чтобы избежать присутствия в стекле внешних корок выветривания, пузырьков, а также видимых кристаллических и иных включений. Химический состав исследуемых образцов стекол представлен в табл. 1.

Определения собственной летучести кислорода тектитовых стекол проводились на высокотемпературной установке с двумя твердыми циркониевыми электролитами при нормальном давлении в интервале температур от 800°C до 1050°C при циклическом повышении и понижении температуры с шагом 30–50°C при нагреве и охлаждении каждого образца (более подробно о методике измерения см. в работе [14]). Время выдержи-

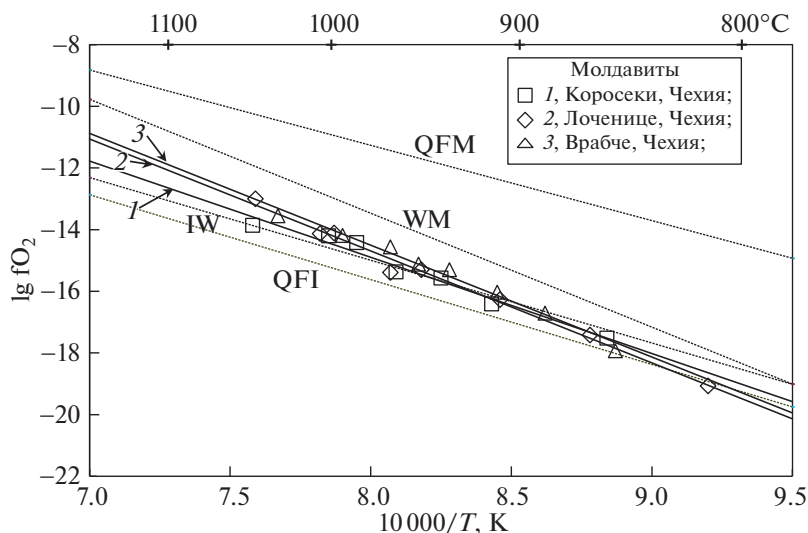


Рис. 1. Зависимость $\lg fO_2 - 10^4/T, K$ для молдавитов. Штриховые линии – буферные равновесия: IW – железо–вюстит, WM – вюстит–магнетит, QFM – кварц–фаялит–магнетит, QFI – кварц–фаялит–железо.

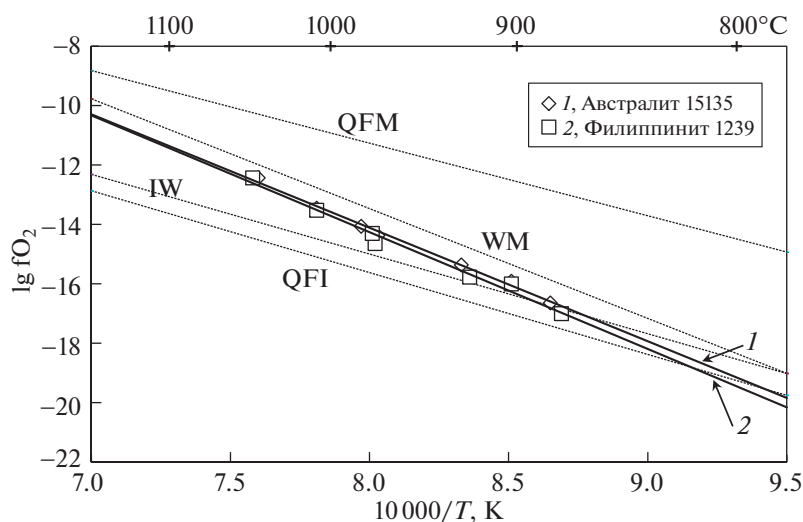


Рис. 2. Зависимость $\lg fO_2 - 10^4/T, K$ для австралита и филиппинита.

ки при каждой температуре для получения постоянного равновесного значения fO_2 составляло 40–60 мин. Точность измерения fO_2 составляет ± 0.1 – 0.2 лог. единицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ fO_2

Результаты экспериментов приведены на графиках в координатах $\lg fO_2 - T, K$ (рис. 1–3). Величины $\lg fO_2$ для каждого исследуемого образца, измеренные при данной температуре при ее повышении и снижении, оставались постоянными в пределах погрешности измерений. В целом они подчиняются линейной зависимости:

$$\lg fO_2 = A - B/T, K,$$

где A и B – константы, значения которых указаны в табл. 2.

Для всех образцов молдавитов значения $\lg fO_2$ в интервале 850–1050°C близки к друг другу и располагаются примерно параллельно линии буфера магнетит–вюстит (MW): примерно на 1 лог. ед. ниже $fO_2(MW)$ и несколько выше буфера железо–вюстит (IW). При температурах ниже 900°C они оказываются ниже $fO_2(IW)$ (рис. 1). Значения $\lg fO_2$ для филиппинита и австралита практически идентичны во всем изученном интервале температур. Они также как и для молдавитов параллельны линии MW, но на 0.5–0.3 лог. ед. выше,

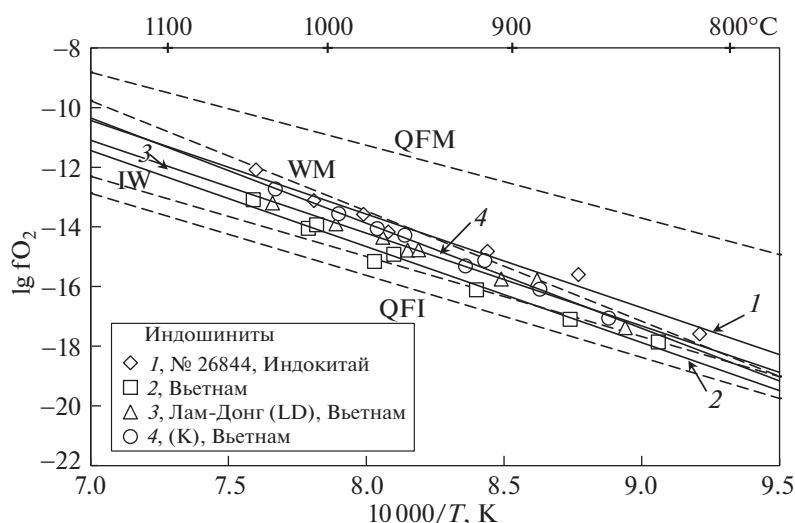


Рис. 3. Зависимость $\lg fO_2 - 10^4/T, K$ для индошинитов.

чем fO_2 молдавитов (рис. 2). Индошиниты характеризуются большим разбросом значений fO_2 по сравнению с другими типами тектитов. При температурах 850–1050°C они лежат в области между буферными равновесиями IW и MW, варьируя от fO_2 , соответствующих филиппинитам и австралитам, до более высоких значений, близких к $fO_2(WM)$ (рис. 3, табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты демонстрируют существенно восстановленный характер тектитовых стекол. Они согласуются с более ранними электрохимическими измерениями fO_2 других образцов тектитов: бедиазита [11], индошинитов и молдавитов [10, 12]. Наклон линий температурной зависимости $B = d \lg fO_2 / d(1/T, K)$ для тектитовых стекол близок к таковому для буфера WM. Это дает основание предполагать, что главным фактором, который контролирует редокс-реак-

ции в тектитовых стеклах, является соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} . Возможно, что в области низких значений fO_2 , которые характерны для тектитов при $t < 900-850^\circ C$, реакции могут определяться более сложными равновесиями $Fe^{3+}-Fe^{2+}-Fe^0$, где Fe^0 – железо, находящееся в расплаве в атомарной форме [15].

Для австрало-азиатских тектитов отмечаются более широкие вариации fO_2 в индошинитах, среди которых встречаются более разнообразные виды тектитов (типа Муонг-Нонг, сплэт-форм) и которые расположены значительно ближе к гипотетическому родительскому ударному кратеру, чем филиппиниты и австралиты. Вместе с тем нет заметной разницы в редокс состоянии филиппинита и австралита, для которых удаленность мест их нахождения от предполагаемого ударного кратера вблизи берегов Вьетнама отличается на несколько тысяч км. Кроме того, близость редокс-состояния австралита и филиппинита дает основание предполагать, что процессы абляции не

Таблица 2. Значения коэффициентов “А” и “В” в эмпирической зависимости $\lg fO_2 = A - B/T, K$

	Образец	А	В	*n	**r
1	Молдавит, Коросеки, Чехия	14.376	36335	7	0.990
2	Молдавит, Лоченице, Чехия	10.099	31241	7	0.970
3	Молдавит, Врбаче, Чехия	14.527	36287	8	0.983
4	Индошинит, Вьетнам	11.104	32205	8	0.982
5	Индошинит № 2684, Индокитай	11.410	31215	8	0.983
6	Индошинит LD, Лам Дон (типа Муанг Нонг)	10.685	31119	8	0.983
7	Индошинит К, Вьетнам	14.313	35234	8	0.992
8	Австралит № 15135, Зап. Австралия	16.454	38207	7	0.994
9	Филиппинит № 1239, провинция Рисал	17.188	39308	7	0.986

Примечание: *n – количество экспериментальных точек; **r – коэффициент корреляции.

оказывали заметного влияния на редокс-состояние тектитов сплэш-форм во время их полета в атмосфере.

Все имеющиеся экспериментальные определения fO_2 тектитов в широкой области температур существенно ниже на 1–3 порядка fO_2 характерных для магматических расплавов (стекол) корового и мантийного происхождения. Более низкие $fO_2 \leq fO_2(IW)$ получены твердо-электролитным электрохимическим методом для метеоритного вещества [10, 11, 16]. Равновесные значения fO_2 минеральных ассоциаций различных типов хондритов (оливин + ортопироксен + Ni-железо + троилит) в исследуемом интервале температур на графике $\lg fO_2 - 1/T$ располагаются вдоль линии буфера IW (вблизи или в области на $\sim 1-2$ лог. ед. ниже).

При температурах выше температуры полного плавления ($\geq 1000-1050^\circ C$) fO_2 для всех тектитовых стекол на 0.5–2 лог. ед. выше $fO_2(IW)$, т.е. существенно выше тех значений fO_2 , которые соответствуют равновесию металлической фазы железа с силикатным расплавом. Таким образом, восстановительные процессы при формировании основной массы импактных расплавов, очевидно, не сопровождались восстановлением железа до нульвалентного состояния и образованием металлической фазы. Вместе с тем в тектитах и импактитах обнаружены в виде микро- и субмикроскопических включений металлическое железо с примесью никеля, а также вюстит, магнетит, гематит и другие фазы [1, 4, 17–19]. Нахождение в тектитовых стеклах фаз, содержащих разновалентные формы железа, по-видимому, связано с неравновесностью процессов, протекающих на разных стадиях формирования тектитов: при плавлении и испарении исходного материала мишени и метеоритного ударника – последующего охлаждения расплавно-паровой смеси и конденсации паровой фазы – и, наконец, быстрой заковки расплавов при катастрофическом увеличении объема взрывного облака.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН (№ 0137-2019-0017) при частичной поддержке РФФИ (грант № 17-05-00713).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Keefe J.A. Tektites and Their Origin. Elsevier, 1976. 254 p.
2. 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.
3. Engelhardt W.V., Luft E., Arndt J., Schock H., Weiskirchner W. Origin of Moldavites // Geochim. Cosmochim. Acta, 1987. V. 51. P. 1425–1443.
4. Фельдман В.И. Петрология импактитов. М.: Изд-во МГУ, 1990, 299 с.
5. Heinen G. Tektites Witnesses of Cosmic Catastrophes. Imprimerie, Luxembourg, 1998, 189 p.
6. Базилевский А.Т., Иванов Б.А., Флоренский К.П., Яковлев О.И., Фельдман В.И., Грановский Л.Б. Ударные кратеры на Луне и планетах. М.: Наука. 1983. 226 с.
7. 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 p.
8. Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В. Проблемы окисления и восстановления в ударном процессе // Геохимия. 2000. № 10. С. 1027–1045.
9. Луканин О.А., Кадик А.А. Декомпрессионный механизм восстановления окисного железа тектитовых расплавов при их формировании в импактном процессе // Геохимия. 2007. № 9. С. 933–961.
10. Walter L.S., Doan A.S. Determination of the P_{O_2} -T Equilibrium of Indishinite Tektite (abst.) NASA Astrophysics Data System (ADS) // Meteoritical Society. 1969. V. 4. P. 295–296.
11. Brett R., Saito M. Intrinsic Oxygen Fugacity Measurements on Seven Chondrites, a Pallasite, and a Tektite and Redox State of Meteorite Parent Bodies // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 111–120.
12. 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.
13. Folco L., D'Orazio M., Gemelli M., Rochette P. Stretching out the Australasian Microtektite Strewn Field in Victoria Land Transantarctic Mountains // Polar Science. 2016. V. 10. P. 147–159.
14. Арискин А.А., Фомин И.С., Жаркова Е.В., Николаев Г.С. Окислительно-восстановительный режим формирования ультрамафитов и габброидов Йоко-Довыренского массива (по результатам измерений собственной летучести кислорода в оливине) // Геохимия. 2017. № 7. С. 579–593.
15. 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.
16. Osadchii V.O., Fedkin M.V., Osadchii E.G. Determination of the Equilibrium fO_2 in Bulk Samples of H, L, and LL Ordinary Chondrites by Solid-state Electrochemistry // Meteoritics and Planetary Science. 2017. V. 52. № 10. P. 2275–2283.
17. Brett R. Metallic Spherules in Impactite and Tektite Glasses // Amer. Mineral. 1967. V. 52. P. 721–733.
18. Минеева Р.М., Бершов Л.В., Марфунин А.С., Фельдман В.И., Сперанский А.В. Структурные формы железа и марганца в тектитах и импактитах по данным ЭПР // Минерал. Журнал. 1984. Т. 6. № 2. С. 30–35.
19. Vishnevsky S.A., Raitala J. Native Iron, Wustite and Magnetite in Impactites of Janisjarvi and Grandos Craters (The Baltic Shield) // Proc. 66th Annual Meteoritical Society Meeting. 2003. P. 5072.

REDOX STATE OF TECTITES FROM DIFFERENT SCATTERING FIELDS ACCORDING TO THE DATA OF ELECTROCHEMICAL DETERMINATIONS OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY

O. A. Lukanin^{a, #}, E. V. Zharkova^{a, ##}, and V. G. Senin^a

^a V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

[#] E-mail: lukanin@geokhi.ru

^{##} E-mail: zharkova@geokhi.ru

Presented by Academician of the RAS L.N. Kogarko December 22, 2020

Presented are the results of measurements of the intrinsic oxygen fugacity (fO_2) of various types of tektites from the European and Australasian scattering fields (moldavites, indochinites, philippinites, and australites) performed by the electrochemical method using a setup with two solid electrolytes. The fO_2 values of tektite glasses in the studied temperature range of 800–1050°C are located between the fO_2 of the iron-wustite and wustite-magnetite buffer equilibria. They demonstrate a significantly more reduced character of tektites in comparison with magmatic melts (volcanic glasses) of crustal and mantle origin. Among the Australasian tektites, the widest fO_2 variations are observed in the indochinite, among which there are more diverse tektite species (Muong-Nong type and splatforms) and which are much closer to the hypothetical parental impact crater than the philippinites and australites. At temperatures above the temperature of complete melting ($\geq 1000^\circ\text{C}$), fO_2 for all tektite glasses is significantly higher than those fO_2 values that correspond to the equilibrium of the metallic phase of iron with silicate melt. It is assumed that the presence of microinclusions of metallic iron in some tektites together with wustite, as well as magnetite and hematite, is associated with a nonequilibrium course of processes at different stages of tektite formation.

Keywords: tektites, moldavites, indochinites, australites, philippinites, intrinsic oxygen fugacity, impact processes