

УДК 539.172.3:539.2: 523.684; 552.64

## МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СТЕКОЛ УДАРНОГО И ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В. С. Русаков, М. В. Воловецкий<sup>\*)</sup>, О. А. Луканин<sup>\*)</sup>

(кафедра общей физики)

E-mail: rusakov@phys.msu.ru

**Методами мёссбауэровской спектроскопии исследованы природные силикатные стекла ударного (тектиты, импактиты и иргизиты) и вулканического (обсидианы) происхождения. Спектры обработаны методом восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров. Установлено относительное содержание ионов  $Fe^{3+}$ : в тектитах —  $5 \div 10\%$ , импактитах —  $15 \div 25\%$ , иргизитах —  $25 \div 35\%$  и обсидианах —  $\approx 20\%$ . Кислородная координация ионов  $Fe^{3+}$  в тектитах октаэдрическая, в импактитах — тетраэдрическая, в остальных стеклах — промежуточная. Координация ионов  $Fe^{2+}$  определяется как промежуточная между октаэдрической и пятерной.**

Можно выделить две группы природных силикатных стекол, образование которых связано с высокоэнергетическим ударным воздействием: импактиты — продукты ударного плавления, которые наблюдаются вблизи и непосредственно в метеоритных кратерах, и тектиты — мелкие стекла, застывшие из брызг импактного расплава, выброшенных в атмосферу на начальной стадии формирования ударного кратера [1]. Природные стекла вулканического происхождения — обсидианы — сходны с тектитами по химическому составу, но резко отличаются физико-химическими условиями образования. Процессы образования силикатных стекол сопровождаются окислительно-восстановительными реакциями с участием элементов с переменной валентностью и в первую очередь железа. Изучение валентного и структурного состояний атомов железа в природных стеклах может привести к более глубокому пониманию условий их формирования.

Мёссбауэровская спектроскопия в настоящее время является одним из наиболее эффективных методов определения валентности и координации атомов железа. Однако результаты, полученные с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии, в существенной мере могут зависеть от подходов к обработке и интерпретации мёссбауэровских спектров. В связи с этим в данной работе особое внимание уделено выбору метода и модели обработки мёссбауэровских спектров исследованных стекол.

### Исследуемые образцы

Для исследований были отобраны три группы природных силикатных стекол: 1) тектиты из Центральной Европы (молдавиты) и Индокитая (индошиниты); 2) импактиты из ударных кратеров

Жаманшин (Казахстан) и Эльгытыгын (Чукотка); 3) обсидианы — стекла вулканического происхождения из Армении, Северной Америки и с Камчатки (таблица).

Молдавиты распространены, главным образом, в двух областях Чехии — Богемии и Моравии. Их образование связывается с выбросом перегретого вещества из ударного кратера Рис диаметром около 24 км, который расположен в Германии на удалении более 250 км от районов рассеяния тектитов. Предполагается, что в качестве родоначальных пород для молдавитов служили осадочные породы [2]. В настоящей работе исследовались молдавиты из трех различных мест Чехии: Лоченице, Коросеки и Врбче (таблица). Они представляют собой небольшие фрагменты стекла зеленоватого цвета размером около 1–2 см. Содержание  $SiO_2$  в них составляет  $\approx 80$  вес.%, а общее содержание железа в виде  $FeO$  —  $\approx 1.5$  вес.%.

Индошиниты весьма разнообразны по форме, размерам и строению индивидуальных экземпляров. Их формирование связано с импактным плавлением осадочных и метаморфических пород. Родоначальный кратер для индошинитов, как и для всех тектитов Австрало-Азиатского региона, не установлен [3]. Индошиниты, исследованные в настоящей работе, представляют собой образцы стекол бурого-коричневого цвета из различных регионов Вьетнама размером несколько сантиметров в поперечнике с содержанием  $SiO_2 \approx 75$  вес.% и железа в виде  $FeO \approx 4.5$  вес.%. Образец индошинита Ind-LD (таблица) относится к стеклам типа Муонг-Нонг, которые являются по существу весьма близкими к импактитам. Это сравнительно крупные (иногда

<sup>\*)</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.

## Описание образцов

Природное стекло	№ п/п	Образец	Месторождение; описание
Молдавиты	1	Mol-L(a)	Лоченице; стекло цвета хаки
	2	Mol-L(b)	Лоченице; стекло светло-зеленого цвета
	3	ТКТ-4	Лоченице
	4	ТКТ-5	Коросеки
	5	Mol-V	Врабче
Индошиниты	6	Ind-K	Индокитай
	7	ТКТ-2a	Вьетнам, № 2684; большой фрагмент
	8	ТКТ-1	Вьетнам
	9	ТКТ-2	Вьетнам, № 2684
	10	Ind-Bao Lok	Бао Лок
	11	Ind-LD	Лам-Донг (Вьетнам); тип Муонг-Нонг
Импактиты	12	E-1a	Эльгытыгын; бомба размером $\geq 1-1.5$ см
	13	E-113-1	Эльгытыгын; бомба размером $\approx 10$ см
	14	E-37b	Эльгытыгын; бомба размером $\geq 30$ см
	15	E-55b	Эльгытыгын; бомба размером $> 3$ м
	16	E-1a-d	Эльгытыгын; с темными включениями
	17	E-113-1d	Эльгытыгын; с темными включениями
	18	E-37b-d	Эльгытыгын; с темными включениями
	19	E-55b-d	Эльгытыгын; с темными включениями
Иргизиты	20	Irg-M	Жаманшин
	21	ТКТ-3	Жаманшин
	22	Irgizite	Жаманшин
Обсидианы	23	Арм-1	Армения
	24	Obs-1	Сев. Америка
	25	Obs-3	Сев. Америка
	26	ОКХ-1	Камчатка

до 12 кг) фрагменты полосчатых стекол, имеющих гетеротакситовое строение, т. е. сложенные различающимися по цвету и составу полосами.

Импактиты из кратера Эльгытыгын диаметром 18 км представляют собой материал импактных бомб, найденных вблизи ударного кратера. Размер бомб варьируется от нескольких сантиметров до трех метров. Стекла темно-бурого цвета с многочисленными порами. В стекле присутствуют темные включения очень мелкой ( $< 0.01$  мм) непрозрачной фазы, возможно, содержащей железо. С целью определения их природы для исследований были отобраны стекла преимущественно без включений неизвестной фазы и стекла, обогащенные этими включениями (таблица). Химический состав всех образцов импактитов в отношении главных компонентов практически одинаков. Содержание  $\text{SiO}_2 \approx 70$  вес.%, а общее содержание железа в виде  $\text{FeO} \approx 3.5$  вес.%.

Иргизиты — импактные стекла из кратера Жаманшин диаметром 13 км, обнаруженные в виде застывших брызг и капель стекла на валу и вблизи ударного кратера. Иргизиты очень схожи с тектитами, поэтому их часто называют тектитоподобными,

однако от тектитов они отличаются существенно большей неоднородностью состава, который отражает смешение различных пород земной коры, расположенных в районе нахождения ударного кратера и вовлеченных в процесс плавления при импактном событии [1, 4]. Кроме того, по сравнению с тектитами иргизиты более обогащены летучими компонентами, в них также присутствует большое количество газовых пузырьков. Содержание  $\text{SiO}_2 \approx 75$  вес.%, а общее содержание железа в виде  $\text{FeO} \approx 5.5$  вес.%. Исследуемые в данной работе образцы представляют собой небольшие фрагменты вытянутой веретенообразной формы диаметром  $1.0 \div 1.5$  см и длиной  $2 \div 3$  см черного цвета с большим количеством пузырьков диаметром до  $1 \div 2$  мм.

Обсидианы — вулканические стекла черного цвета — фрагменты затвердевших на поверхности Земли лавовых потоков. Под микроскопом тонкие осколки исследованных в настоящей работе обсидианов из Армении и Сев. Америки представляют собой прозрачные слегка окрашенные дымчатые стекла, содержащие помимо пузырьков точечные темные включения размером  $< 0.01$  мм. По содержанию

$\text{SiO}_2$  ( $\approx 75$  вес.%) и других основных компонентов обсидианы близки к тектитам, несколько отличаясь от последних более низкими содержаниями железа (Fe в виде FeO  $0.3 \div 1.0$  вес.%).

### Методика исследований

Для мёссбауэровских исследований образцы стеккол растирались в агатовой ступке под слоем этилового спирта. Высушенный порошок помещался в плексигласовую кювету, которая крепилась в держателе образца. Эксперимент проводился при комнатной температуре на спектрометре МС1101Э в геометрии на прохождение в режиме постоянных ускорений с треугольной формой временной зависимости скорости  $v$  движения источника относительно поглотителя. В исследованиях использовался источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh активностью 5 мКи. Калибровка проводилась с помощью эталонного образца  $\alpha$ -Fe. Для регистрации прошедших через поглотитель  $\gamma$ -квантов использовался детектор со сцинтилляционным кристаллом NaI(Tl).

Обработка и анализ экспериментальных спектров проводились методом восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров [5]. Для обработки спектров использовалась программа DISTRI из программного комплекса MStools [6].

### Результаты и их обсуждение

Мёссбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в исследуемых стеклах в общем случае представляют собой суперпозицию парциальных спектров парамагнитного типа — асимметричных квадрупольных дублетов с уширенными компонентами (рис. 1). Такой характер спектров обусловлен локальной неоднородностью сверхтонких взаимодействий [6] ядер  $^{57}\text{Fe}$  в силикатных стеклах, для которых характерно наличие большого числа неэквивалентных позиций атомов железа. Нами восстанавливались две независимые функции распределения квадрупольных смещений, соответствующие ионам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , для которых сдвиги мёссбауэровских линий существенно различаются. При обработке предполагалось наличие линейной корреляции между сдвигом мёссбауэровской линии и квадрупольным смещением компонент спектра для двухвалентных ионов железа (для трехвалентных ионов железа такая корреляция сверхтонких параметров не могла быть найдена ввиду их малого относительного содержания).

Взаимное расположение высокоскоростных компонент квадрупольных дублетов, соответствующих двух- и трехвалентным ионам железа легко определяется по спектрам (рис. 1). Однако положение низкоскоростных компонент неоднозначно, что вызвано их близким расположением по шкале доплеровских скоростей  $v$ . В связи с этим была прове-

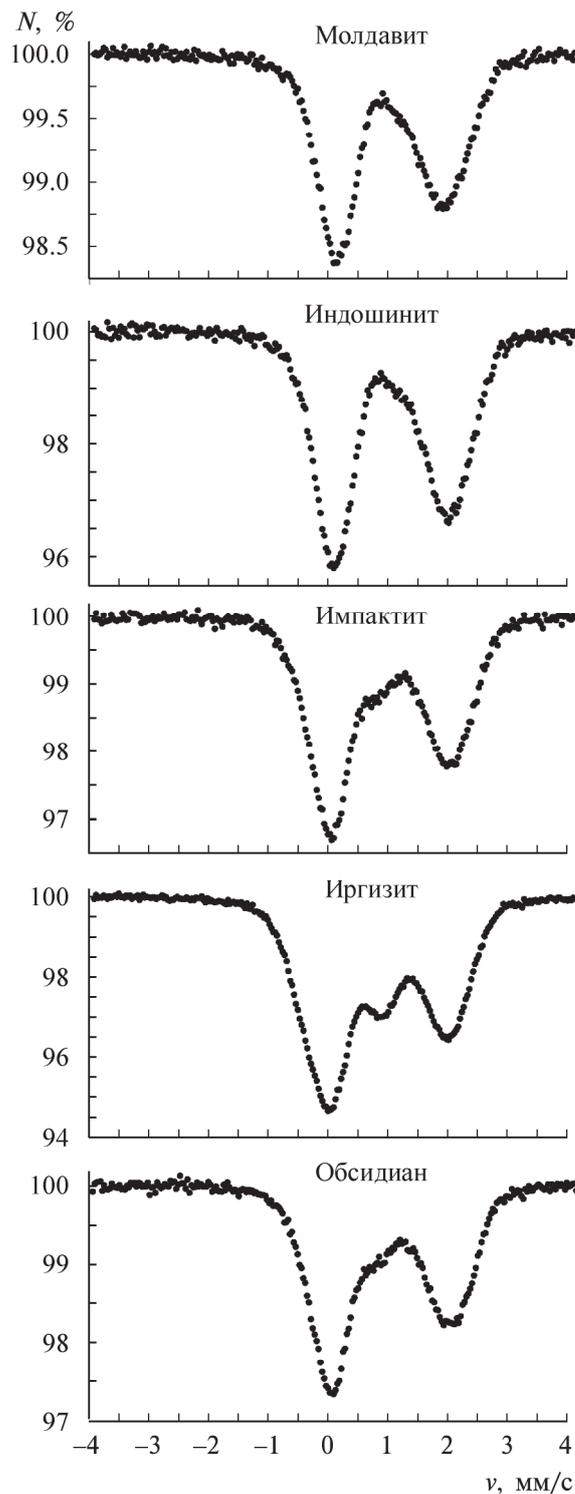


Рис. 1. Характерные мёссбауэровские спектры исследованных образцов

дена обработка экспериментальных спектров в двух моделях: модели квадрупольных «пересекающихся дублетов» и модели «вложенных квадрупольных дублетов» (рис. 2). Как видно на рис. 2, обе модели обработки дают достаточно хорошее описание — отсутствуют заметные систематические отклонения модельной огибающей от экспериментального спектра. Однако значение « $\chi$ -квадрат» различно: для

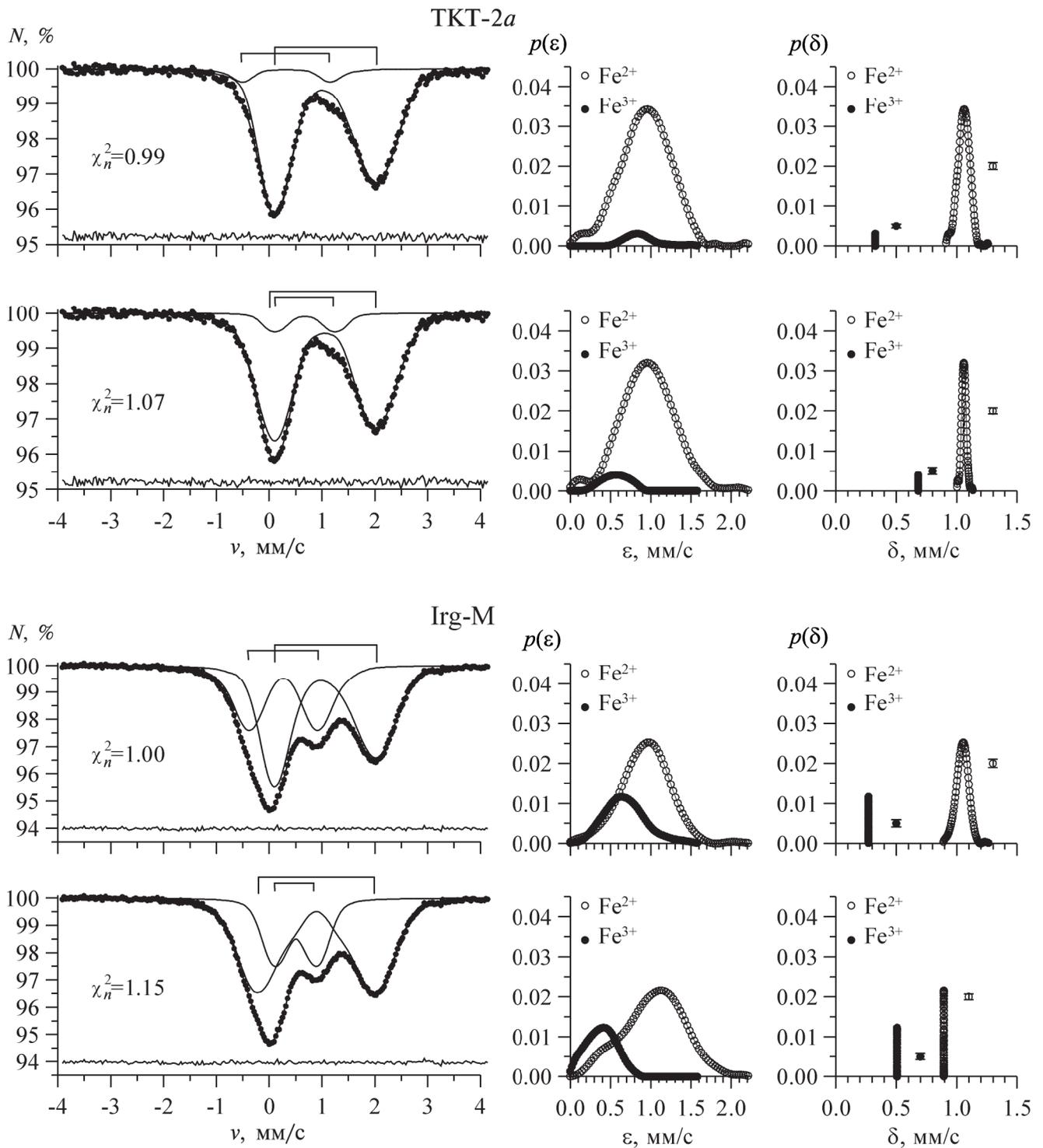


Рис. 2. Результаты восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров для образцов ТКТ-2а и Irg-M в двух сравниваемых моделях: «перекрывающихся квадрупольных дублетов» и «вложенных квадрупольных дублетов»

модели «вложенных квадрупольных дублетов» оно больше. Отметим, что это различие имеет место практически для всех спектров и не зависит от относительного содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 3).

Кроме большего значения « $\chi$ -квадрат», модель «вложенных квадрупольных дублетов» дает трудно интерпретируемые результаты. На рис. 4 приведена зависимость сдвига мёссбауэровской линии от от-

носительной интенсивности соответствующего парциального спектра. Как видим, в модели «вложенных квадрупольных дублетов» полученные сдвиги мёссбауэровской линии имеют значения, промежуточные между характерными значениями для двух- и трехвалентных ионов железа в кислородном окружении [7]. В то же время в модели «пересекающихся квадрупольных дублетов» значения сдвигов

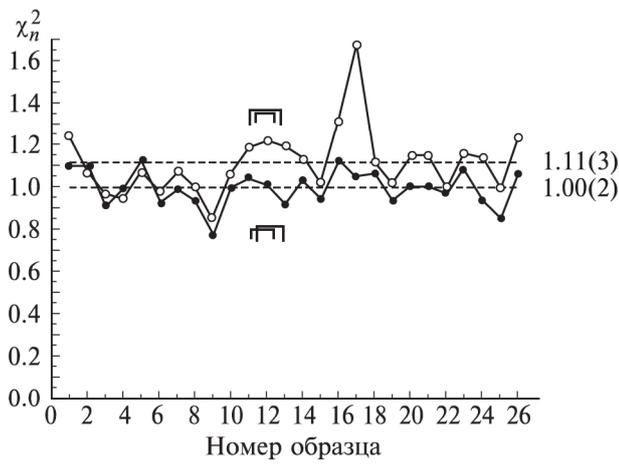


Рис. 3. «χ-квадрат» для результатов обработки мёссбауэровских спектров в двух сравниваемых моделях

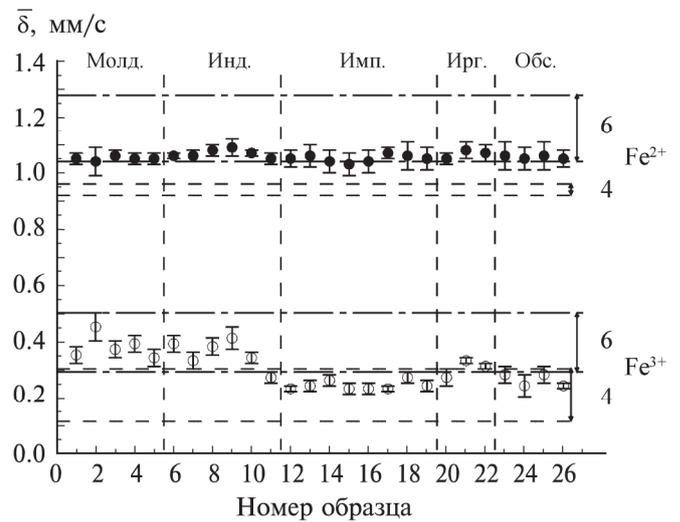


Рис. 5. Средние значения сдвигов мёссбауэровской линии

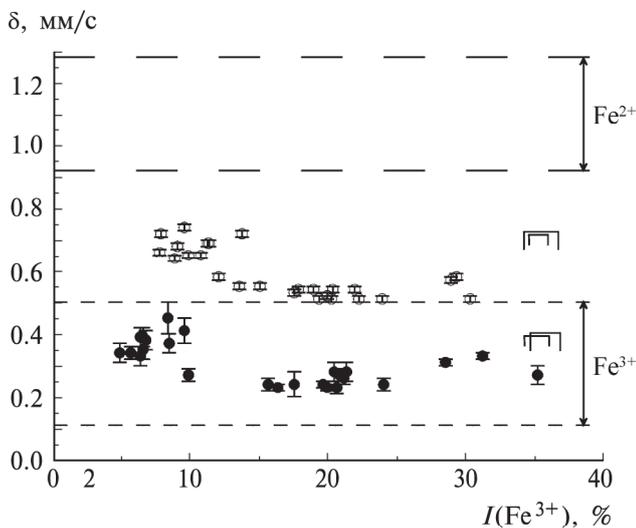


Рис. 4. Сдвиги мёссбауэровской линии и относительные интенсивности малоинтенсивного дублета (черные и белые кружки — модели «перекрывающихся квадрупольных дублетов» и «вложенных квадрупольных дублетов» соответственно)

попадают в характерные для трехвалентных ионов железа интервалы (рис. 4).

Таким образом, сравнительный анализ двух моделей обработки мёссбауэровских спектров обнаружил явное предпочтение модели «перекрывающихся квадрупольных дублетов», в рамках которой и проводился дальнейший анализ результатов. Анализируются средние значения сдвигов мёссбауэровской линии  $\delta_{av}$  и квадрупольных смещений  $\epsilon_{av}$ , а также ширины на половине высоты распределений сдвигов мёссбауэровской линии  $\Gamma_{p(\delta)}$  и квадрупольных смещений  $\Gamma_{p(\epsilon)}$ .

На рис. 5 приведены средние значения сдвигов мёссбауэровской линии с указанием интервалов, характерных для двух- и трехвалентных ионов железа в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном

окружении в кристаллических системах (по данным работы [7]). На рисунке видно, что средние значения сдвигов, соответствующих ионам  $Fe^{2+}$ , лежат на нижней границе интервала, характерного для октаэдрического кислородного окружения, следовательно, для двухвалентного железа имеет место распределение между октаэдрической и пятерной координациями. К такому же выводу пришли авторы работы [8], определившие методами EXAFS и XANES координацию атомов железа в тектитах и импактитах. Сдвиги мёссбауэровской линии для ионов  $Fe^{3+}$  в тектитах (кроме индошинита типа Муонг-Нонг) попадают в интервал, характерный для октаэдрической, в импактитах — тетраэдрической кислородной координации атомов Fe в кристаллических системах, а в остальных образцах — на границу этих интервалов.

Значения квадрупольных смещений для ионов  $Fe^{2+}$ , а также ширины их распределений для молдавитов оказались меньше на величину 0.1 мм/с. Это может свидетельствовать о большей упорядоченности ближайшего окружения двухвалентных ионов железа в этих образцах.

В предположении равенства вероятностей эффекта Мёссбауэра для различных неэквивалентных позиций атомов железа относительно содержание ионов железа равно относительной интенсивности соответствующих парциальных спектров. На рис. 6 представлены относительные интенсивности парциальных спектров для двух- и трехвалентных ионов железа в исследованных стеклах. Отметим, что относительное содержание ионов  $Fe^{3+}$  в молдавитах и индошинитах наименьшее ( $5 \div 10\%$ ), в импактитах оно лежит в пределах  $15 \div 25\%$ , в иргизитах оно максимально и достигает  $25 \div 35\%$ , а в обсидианах равно 20%. Относительно низкое содержание трехвалентных ионов железа в тектитах обусловлено, по-видимому, более высокими температурами формирования.

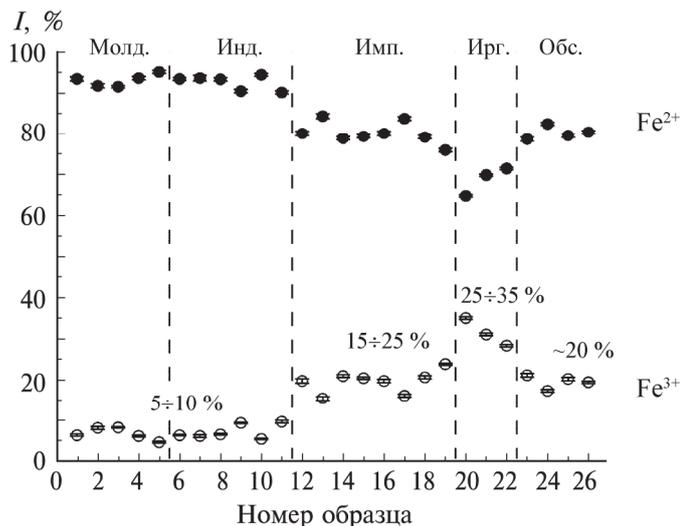


Рис. 6. Относительная интенсивность парциальных мёссбауэровских спектров для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$

Сравнение результатов обработки мёссбауэровских спектров импактитов без темных включений и с большим их содержанием не обнаруживает заметных различий и не позволяет сделать выводы о природе этих включений.

### Заключение

Методами мёссбауэровской спектроскопии исследованы природные силикатные стекла ударного и вулканического происхождения, образующиеся в различных физико-химических условиях. В результате проведенных исследований определены области характерных значений сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  и установлено относительное содержание ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исследованных

стеклах. Сдвиги мёссбауэровской линии для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тектитах (кроме индошинита типа Муонг-Нонг) попадают в интервал, характерный для октаэдрической, в импактитах — тетраэдрической кислородной координации атомов Fe в кристаллических системах, а в остальных образцах — на границу этих интервалов. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  во всех образцах демонстрируют распределение между октаэдрическим и пятерным окружением из атомов кислорода. Средние значения квадрупольных смещений и ширины их распределений для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в молдавитах меньше, чем в других образцах, что может свидетельствовать о более упорядоченном окружении ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в этих стеклах.

### Литература

1. Мелов Г. Образование ударных кратеров: геологический процесс. М., 1994.
2. Engelhart W.V., Luft E., Arndt J. et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1987. **51**. P. 1425.
3. Heinan G. *Tektites. Witness of cosmic catastrophes.* Luxembourg, 1998.
4. Izokh E.P., Kashkarov L., Korotkova N. Age and chemical composition of the Zhamanshin crater impactites and tektites and comparison with Australian Tektites. Novosibirsk, 1993.
5. Пусаков В.С. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1999. **63**, № 7. С. 1389.
6. Пусаков В.С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2000.
7. Menil F. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1985. **46**, N 7. P. 763.
8. Giuli G., Pratesi G., Cipriani C., Paris E. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. **66**, N 24. P. 4347.

Поступила в редакцию  
23.06.06