

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

中国科学院地球化学研究所 博士后研究报告

嫦娥五号月球样品中撞击对月表物质改造的记录

庞润连

工作完成日期 2019年7月—2023年6月

报告提交日期 2023年6月

中国科学院地球化学研究所（贵阳）

2023年6月

嫦娥五号月球样品中撞击对月表物质改造的记录

Impact modifications on the lunar surface materials recorded in Chang'e-5 lunar
sample

博士后姓名： 庞润连

合作导师： 杜蔚 研究员

流动站（一级学科）名称：地质学

专业（二级学科）名称：地球化学

研究工作起始时间 2019年07月23日

研究工作期满时间 2023年6月30日

中国科学院地球化学研究所（贵阳）

2023年6月

原创性声明

本人声明所呈交的博士后研究报告是在合作导师的指导独立完成的。报告中取得的研究成果除加以标注的地方外，不包含其他人已经发表的研究成果，也不包含本人为获得其他学位而使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中进行了说明并表示谢意。本声明的法律后果由本人承担。

本人签字： 庞润莲

2023年6月15日

中国科学院博士后研究报告著作权使用声明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留和使用博士后研究报告的规定。中国科学院地球化学研究所有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非盈利目的的少量复制并允许该报告进入本所图书部被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究报告在解密后适用本规定。

本研究报告适用于： 保密（ ） 非保密（）

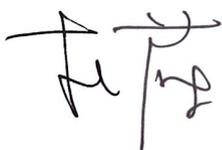
纸质版在 五 年解密后适用于本授权书（ ）

电子版在 五 年解密后适用于本授权书（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 唐润连

日期： 2023 年 6 月 15 日

导师签名： 

日期： 2023 年 6 月 15 日

摘要

该报告共分为两个部分。

第一部分：

本研究首次报道了嫦娥五号月球返回样品中的两个二氧化硅高压相，赛石英和斯石英，这也是首次在月球返回样品中发现赛石英。这两个高压矿物的发现，为前人通过遥感数据分析提出的嫦娥五号采样区存在远处撞击坑溅射物的观点提供了重要证据。根据最新的高温高压实验结果，赛石英和斯石英共存的压力区间为 11–40 GPa。根据撞击坑模型估计形成赛石英和斯石英的撞击坑直径为 3–32 km。结合前人遥感观测及对嫦娥五号着陆点物源分析结果，Mairan G、Aristarchus、Harpalus 和 Copernicus 撞击坑均可能是该嫦娥五号月壤样品中赛石英和斯石英的来源坑。考虑到赛石英和斯石英具有较低的热稳定性，它们的源坑形成越年轻，赛石英和斯石英受到后期热扰动的概率越小，其保存可能性越高。因此，在该嫦娥五号样品中发现的赛石英和斯石英最有可能来自于 Aristarchus 撞击坑。

第二部分：

月球物质相比于地球而言普遍较还原，其中的机理有待研究。本次研究以嫦娥五号撞击成因玻璃珠为对象，研究撞击过程对月表物质氧逸度的改造。选取的玻璃珠含有铁金属颗粒，并且其边缘具有富 K_2O ($\pm Na_2O$)、贫 FeO 的特征，呈现误差方程类的成分剖面特征，指示其受控于扩散过程。扩散模拟结果显示：(a) 玻璃珠边缘的铁金属颗粒很可能是撞击产生的 $K(\pm Na)$ 蒸气还原 FeO 的产物，而玻璃珠内部的铁金属很可能是氧扩散丢失后形成，这与观察到的玻璃珠边缘和内部之间存在的氧逸度梯度相一致；(b) 撞击过程可以产生局部还原条件，主要的岩相证据是钙硫化物颗粒在玻璃珠边缘的出现。本次研究对扩散过程中氧扩散的动力学进行了量化，为解释月壤中铁金属的成因提供了新的视角，同时还揭示了撞击过程在一定程度上会造成月表物质氧逸度的降低。

Abstract

This report is consisting of two separate parts.

Part One: Seifertite and stishovite, the two high-pressure polymorphs of silica, are discovered in the lunar regolith returned by Chang'E-5 mission. This is the very first confirmed existence of seifertite in returned lunar samples, which is the evidence that Chang'E-5 regolith contains impact ejecta from distant craters as suggested by the remote sensing data. The presence of these two high-pressure minerals indicates their host rock has experienced a peak shock pressure of 11–40 GPa. Crater size calculation model suggests that formation of impact craters with 3–32 km in diameter is capable to generate high-pressure condition for the formation of seifertite and stishovite. Four distant craters (Marain G, Aristarchus, Harpalus, and Copernicus crater) that contributed to the impact ejecta material in Chang'E-5 landing site are the possible candidates source crater of host rock of seifertite and stishovite. Considering that seifertite and stishovite are sensitive to impact-induced heat disturbance, thus, the younger the crater, the more likely that seifertite and stishovite can be preserved in its ejecta. In this regard, Aristarchus is the youngest among the four ones and hence the most possible source crater for seifertite and stishovite.

Part Two: Lunar materials are overall more reduced than their terrestrial counterparts and the mechanism remains to be elucidated. Here, we propose an explanation for the redox state change of the Moon by impact events based on studies about Chang'e-5 impact glassy beads. These glassy beads contain iron metal grains and show concentration gradients of FeO and K_2O ($\pm Na_2O$) between rims and centers, which exhibit error-function-like compositional profiles, supporting a diffusion-limited mechanism. Numerical modeling results suggest that: (a) the surface-related iron metal spherules are reduction products of FeO by impact-produced elemental K ($\pm Na$) vapors, whereas those inside the bead may form through oxygen diffusion driven by redox potential gradients; (b) impact processes signify local reducing condition, which is evidenced by the presence of calcium sulfide particles. This study quantifies the oxygen diffusion kinetics during iron metal spherules formation and highlights the redox condition change of lunar materials caused by impacts.

第一章 嫦娥五号月球返回样品中的赛石英和斯石英

1.1 引言

由于月表缺乏水、风以及生命活动，陨石和微陨石的撞击是月壤形成和演化的主导过程。撞击作用不仅会通过粉碎基岩、熔融、胶结等过程改变月壤的物理化学性质，同时会通过横向溅射和纵向翻耕，使不同来源的物质充分混合(Hörz, 1977)。因此，在月球某个采样点的月壤具有多来源混合特征，即除了具有该采样区本地的岩石类型外，还有通过撞击溅射混入的外来岩石类型。利用遥感探测分析技术可以从大的空间尺度上对月壤采样区的外来溅射物比例进行估算(Qian et al., 2021)，而对月球返回样品的分析可以获得这些外来溅射物的具体信息，比如岩石类型、形成年龄等等。2020年12月17日，探月工程三期“嫦娥五号”任务成功返回1731克月壤样品(Li et al., 2022)，这是继美国Apollo计划和前苏联Luna计划后，时隔近半个世纪人类再次从月球采样返回，推动了月球样品研究进入了“嫦娥时代”。

研究表明，嫦娥五号月壤样品中以月海玄武岩为主，结晶年龄为20亿年，是目前已知的最年轻的月海玄武岩样品(Che et al., 2021; Li et al., 2021)。此外，嫦娥五号玄武岩的月幔源区比较“干”(Hu et al., 2021)，不富含或者仅含较低的放射性生热元素(Tian et al., 2021; Zong et al., 2022)。嫦娥五号月壤中，除了本地的月海玄武岩外，还含有少量的外来撞击溅射物(Li et al., 2022; Zeng et al., 2022)。这些溅射物的物质贡献主要是着陆点附近小型撞击坑，也包括了离着陆点较远(上百至上千公里之外)的大型撞击坑(Qian et al., 2021)。离着陆点较远的撞击坑的溅射物，因其可能具有不同于采样区岩石的性质，如不同的岩性和年龄等，对了解月球岩石类型多样性、丰富对月球的地质过程的认识有重要意义，因此识别这些外来撞击物并对它们进行溯源分析具有重要意义。高压矿物作为撞击事件的记录者，广泛用于限定岩石所经历的冲击温压条件(Gillet & Goresy, 2013)，其所经受的冲击温压条件进一步为撞击事件中涉及的参数(如撞击体大小、撞击速度以及撞击坑大小等)进行制

约，进而为追踪撞击溅射物源区提供线索。遥感探测研究在大尺度上提供了嫦娥五号着陆区撞击溅射物的分布和来源等信息，而对月球返回样品进行细致的研究能为这些信息进行验证。

高能的撞击作用往往会伴随高压矿物的形成，然而，尽管美国和前苏联已经返回了数量较多的月球样品，人们在地球上也回收了较多的月球陨石，对月球岩石进行了长达几十年的研究中，其中却鲜有关于高压矿物的报道。相比较而言，近年来在火星陨石中发现了越来越多的冲击成因的新矿物，比如刘氏钛铁矿（ FeTiO_3 ）、费氏钛铁矿（ Fe_3TiO_5 ）等，这些高压矿物的发现不仅丰富了火星高压矿物数据库，为认识火星的撞击过程提供了新的见解，同时也有助于我们认识火星等其他类地行星深部物质组成（[Ma et al., 2015, 2019, 2021](#)）。与火星类似，月表也经历了长期复杂的撞击过程，月表物质经受了冲击高温高压的改造，理论上具备高压矿物形成的条件。目前有少数的月球陨石报道了高压矿物的存在，这些高压矿物包括林伍德石、瓦兹利石、柯石英、斯石英、赛石英、钙硬玉、雷锆石（[Barrat et al., 2005; Miyahara et al., 2013; Ohtani et al., 2011; Xing et al., 2020; Zhang et al., 2010, 2021](#)）及新的富钙铝硅酸盐矿物donwilhelmsite [$\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$]（[Fritz et al., 2020](#)）。而在月球返回样品中，仅在阿波罗11号角砾岩15299中发现过斯石英和疑似赛石英的二氧化硅相（[Kaneko et al., 2015](#)）。因此，月球物质中是否存在其他高压矿物尚不清楚，月球返回样品中高压矿物匮乏的机理有待进一步探究。

二氧化硅是类地天体表面最常见的物质，随着压力的升高，二氧化硅可以形成不同结构的高压变体，其中 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构的二氧化硅矿物，也被称为赛石英，是最重要的二氧化硅矿物之一，在固体化学、地球物理以及行星科学领域有重要研究价值（[Dera et al., 2002; El Goresy et al., 2008; Huang et al., 2006; Miyahara et al., 2013; Saxena et al., 1998; Sharp et al., 1999](#)）。第一性原理计算结果表明，赛石英的热力学稳定的压力在100 GPa以上（[Tsuchiya et al., 2004](#)）。因此自然界中赛石英的出现往往用来指示高能冲击事件。目前已知的自然产出的赛石英一般出现在受冲击作用的火星陨石和月球陨石中，根据与赛石英共存的高压矿物形成条件推断，这些含赛石英的陨石经历的冲击压力在30–40 GPa范围内（[El Goresy et al., 2008; Miyahara et al.,](#)

2013; Sharp et al., 1999), 远低于赛石英的热力学稳定区间。然而, 最近的高温高压研究结果表明, 赛石英可以出现在低至11 GPa的条件下出现, 并且在加热到一定温度后转变为斯石英 (Kubo et al., 2015)。然而, 赛石英的形成机理以及它与斯石英之间的关系尚未得到充分的认识。

本次研究中, 我们首次在嫦娥五号返回的月壤样品中确认了赛石英的存在。嫦娥五号中的赛石英与斯石英、似 α 方石英以及二氧化硅玻璃共生。根据选区电子衍射花样结果, 确认了赛石英具有两种空间结构 (*Pnc2*和*Pbcn*)。本文将详细讨论赛石英与斯石英的形成机制, 温压条件及其可能的源撞击坑。

1.2 分析方法

岩相观察和矿物化学分析均在中国科学院地球化学研究所完成。二氧化硅高压相的背散射电子图像采集是在 FEI Scios 双束 (聚焦离子束-扫描电子束) 电镜和场发射电镜上进行 (JSM-7800F)。工作电压和电流分别为 5–10 kV 和 1.6–3.2 nA。矿物成分分析在型号为 JXA-8530F plus 的场发射电子探针上进行, 工作电压为 25 kV, 测试束流为 10 nA, 电子束斑大小 1–5 μm 。分析标样主要为天然样品。所测二氧化硅的元素及所用标样分别为: Si (石英)、Fe 和 Ti (镁铝石榴石)、Na-Ca-Al (斜长石)、K (正长石)。玻璃及辉石的所测元素及标样分别为: Fe 铁铝榴石、Mn 和 Al (镁铝榴石)、Ti (蓝锥矿)、Cr-Ca-Mg (铬透辉石)、Si 和 Ni (橄榄石)、Na (斜长石)、K (正长石)、P (磷灰石)。长石元素及标样: Fe-Mn-Ti-Cr-Ca (镁铝榴石)、正长石 (Si-Al-K)、Na (斜长石)。

利用 FEI Scios 双束 (离子束-电子束) 显微对二氧化硅碎屑进行超薄切片提取。工作电压为 30 kV, 减薄的工作束流为 15 nA–500 pA。岩相显微分析及透射电子衍射花样分析是在中国科学院地球化学研究所 FEI Titan Tecnai G² F20 型的透射电子显微镜下完成, 工作电压为 200 kV。为了减少电子束对样品的损伤, 在实验过程中采用较低电子束流。

1.3 结果

1.3.1 样品特征

嫦娥五号任务是中国首个实施无人月面采样的月球探测，2020年12月17日成功从吕姆克山风暴洋北部年轻的玄武岩区域返回了1.7公斤样品（Li et al., 2022）。本次研究使用的嫦娥五号月壤光片的编号为CE5C0800YJFM00101GP（简称“01光片”），由中国航天局提供（图S1），该光片为1英寸的环氧树脂靶，固封的月壤样品大约30毫克，表面已进行抛光并进行了喷碳处理（图S1a）。“01光片”中的月壤颗粒大小在几微米到两毫米范围内变化，颗粒的主要岩石类型包括玄武岩岩屑、矿物碎屑（辉石、长石、橄榄石、钛铁矿以及二氧化硅等）、冲击熔融角砾、玻璃珠（图S2）以及少量的富镁岩套及碱性岩套岩屑。

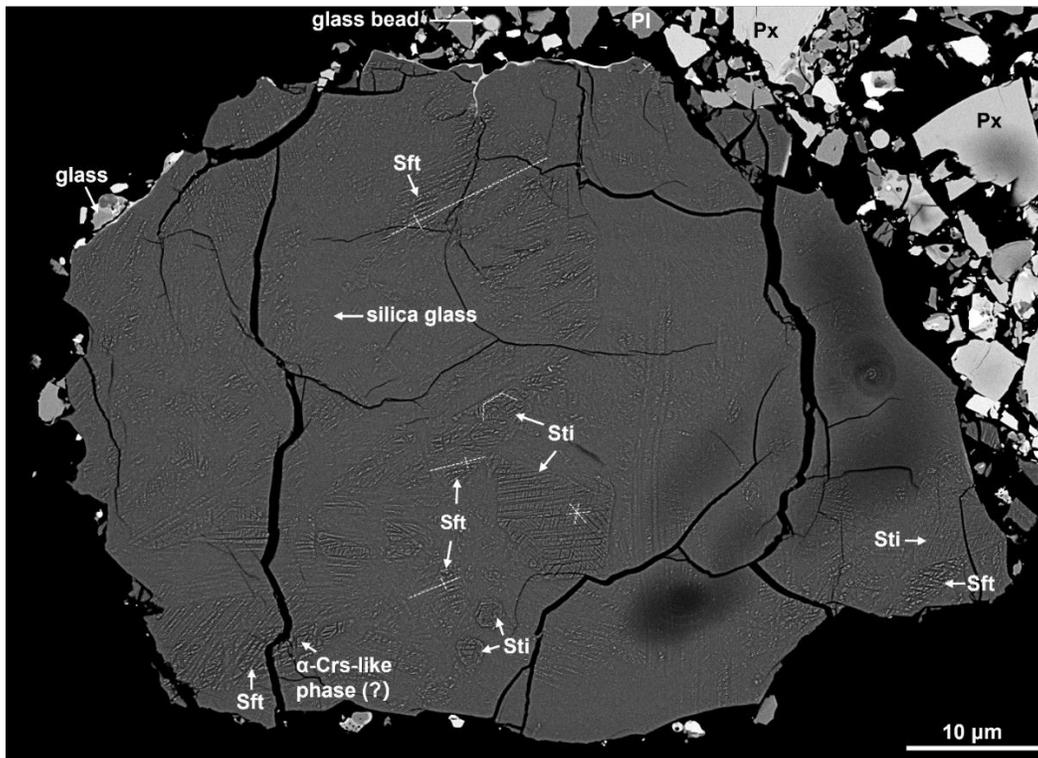


图 1. 含赛石英、斯石英的二氧化硅碎屑以及周围矿物，白色虚线代表二氧化硅碎屑中二氧化硅玻璃叶片的主要排布方向。长石（Pl）、辉石（Px）、赛石英（Sft）、斯石英（Sti）、似 α 方石英相（ α -Crs-like phase）。

1.3.2 赛石英和斯石英的产状

二氧化硅为孤立的碎屑，其具体的寄主岩石类型未知，大小约 $50 \times 60 \mu\text{m}^2$ 。相邻的矿物碎屑为辉石、长石、钛铁矿（粒径小于 $20 \mu\text{m}$ ）以及撞击玻璃（图 1 和图 S2、表 S1）。该二氧化硅碎屑具有裂纹（图 1），一些较细的（宽度为 $50\text{--}200 \text{ nm}$ ）、富铁的玻璃脉渗入至裂隙中（图 S3）。二氧化硅含有一定量的 Al_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 及 Na_2O （表 S2）。

该二氧化硅碎屑具有清晰的格子结构，表现为被几组具有结晶学取向的二氧化硅玻璃叶片有规律地切割（图 1、2 和 S4）。这些玻璃叶片的格子按照几何形态大致分为两类：一种呈近于直角四边形，由一组较长的叶片（ $\sim 100\text{--}500 \text{ nm}$ ）和垂直其上的较短的叶片（ $\sim 10\text{--}50 \text{ nm}$ ）组成；另一种呈近六边形，由三组宽度相当的叶片组成（ $\sim 100\text{--}200 \text{ nm}$ ）。被四边形格子花样中的晶体呈现短柱状或纺锤状，而六边形格子中的晶体往往是三角形郭壮接近菱形；此外，被四边形格子包围的晶体比被六边形格子包围的晶体具有较高的亮度，考虑到二者成分相似，这种亮度差异可能指示了至少存在两种密度不同的二氧化硅相（图 1、2 和 S4）。

选区电子衍射（SAED）花样结果表明该二氧化硅碎屑是由多种二氧化硅相组成的，包括赛石英、斯石英、似 α 方石英相以及不定形二氧化硅（图 3、4 和 S5）。赛石英主要出现在接近直角的四边形格子中，其晶体大小为 $\sim 50\text{--}200 \text{ nm}$ （图 3a 和 S4），这些赛石英晶体基本具有一致的结晶学取向。此外，通过对赛石英的选区电子衍射花样进行详细分析，并与模拟的衍射花样进行对比，可识别出赛石英的两种空间群结构，即 $Pnc2$ 群和 $Pbcn$ 群（图 3 和 S6）。这两个空间群均属斜方晶系，二者晶胞参数难以区分（ $a = 4.09$ ， $b = 5.16$ ， $c = 4.24$ ，表 S3）。被六边形格子包围的晶体为斯石英（ $a = 4.21$ ， $b = 4.21$ ， $c = 2.72$ ，空间群为 $P42/mnm$ ，图 3g 和 S5；表 S3）。这些斯石英晶体基本上具有一致的结晶学取向，除个别晶体有低于 7° 的结晶取向差异外（图 4）。除赛石英和斯石英外，该二氧化硅碎屑中还存在一种未确定结构的二氧化硅相（小于 200 nm ，图 5），将该二氧化硅相与常见的二氧化硅相，如 α -石英、磷石英、莫干石、 α -方石英（II 相和 XI 相）、柯石英、斯石英、赛石英、斜锆石型

二氧化硅相等（表 S4）。根据该二氧化硅相的 SAED 花样可知，该二氧化硅相与 α -方石英沿[010]带轴的衍射花样相似，然而它的晶面间距指与 α -方石英稍有不同，且呈现 $h0l$ (h 为奇数) 消光现象（图 5b 和 5c），本文中用“似 α 方石英相”来指代这个二氧化硅相。

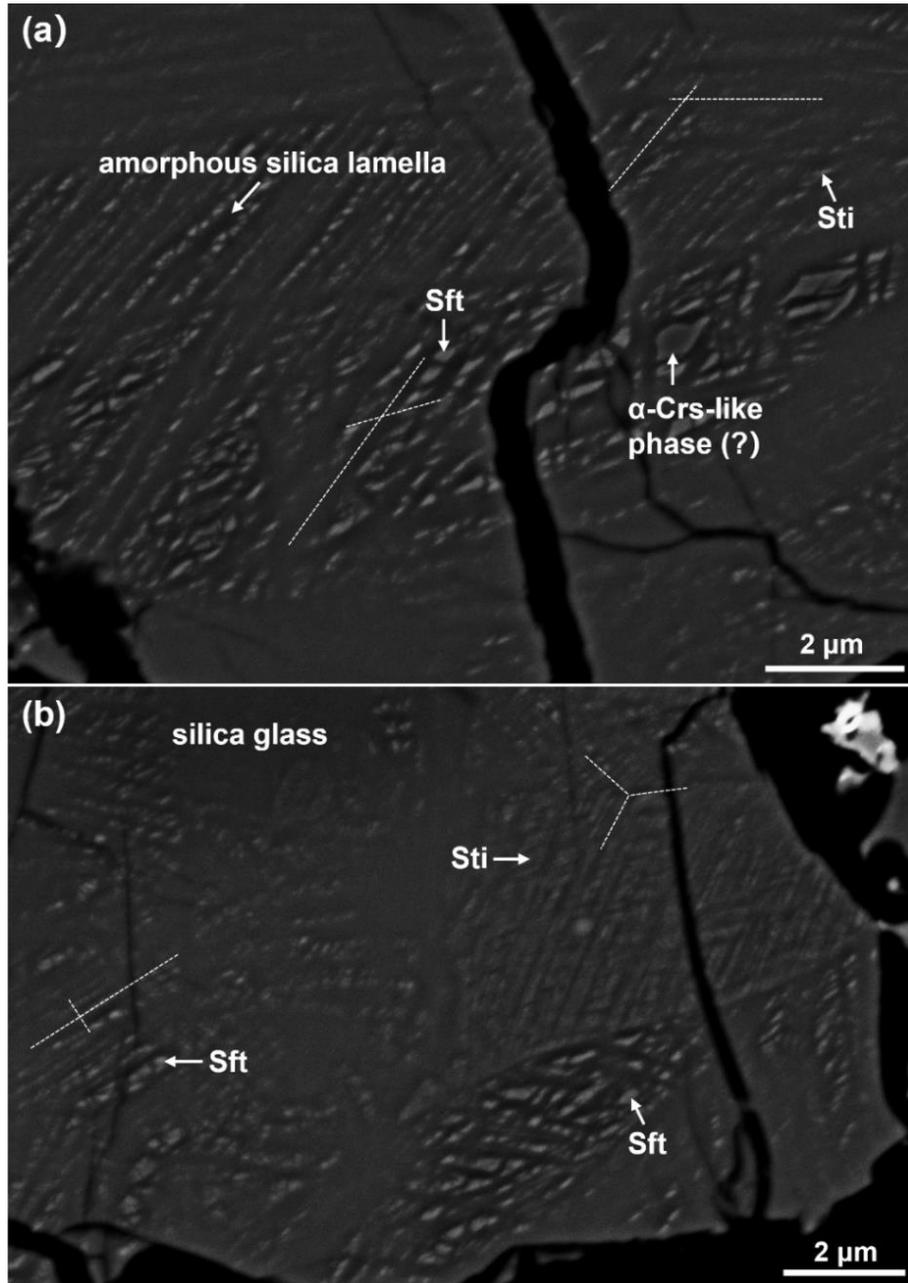


图 2. 具有格子结构的二氧化硅碎屑的放大图，白色虚线代表二氧化硅碎屑中二氧化硅玻璃叶片的主要排布方向。赛石英（Sft）、斯石英（Sti）、似 α 方石英相（ α -Crs-like phase）。

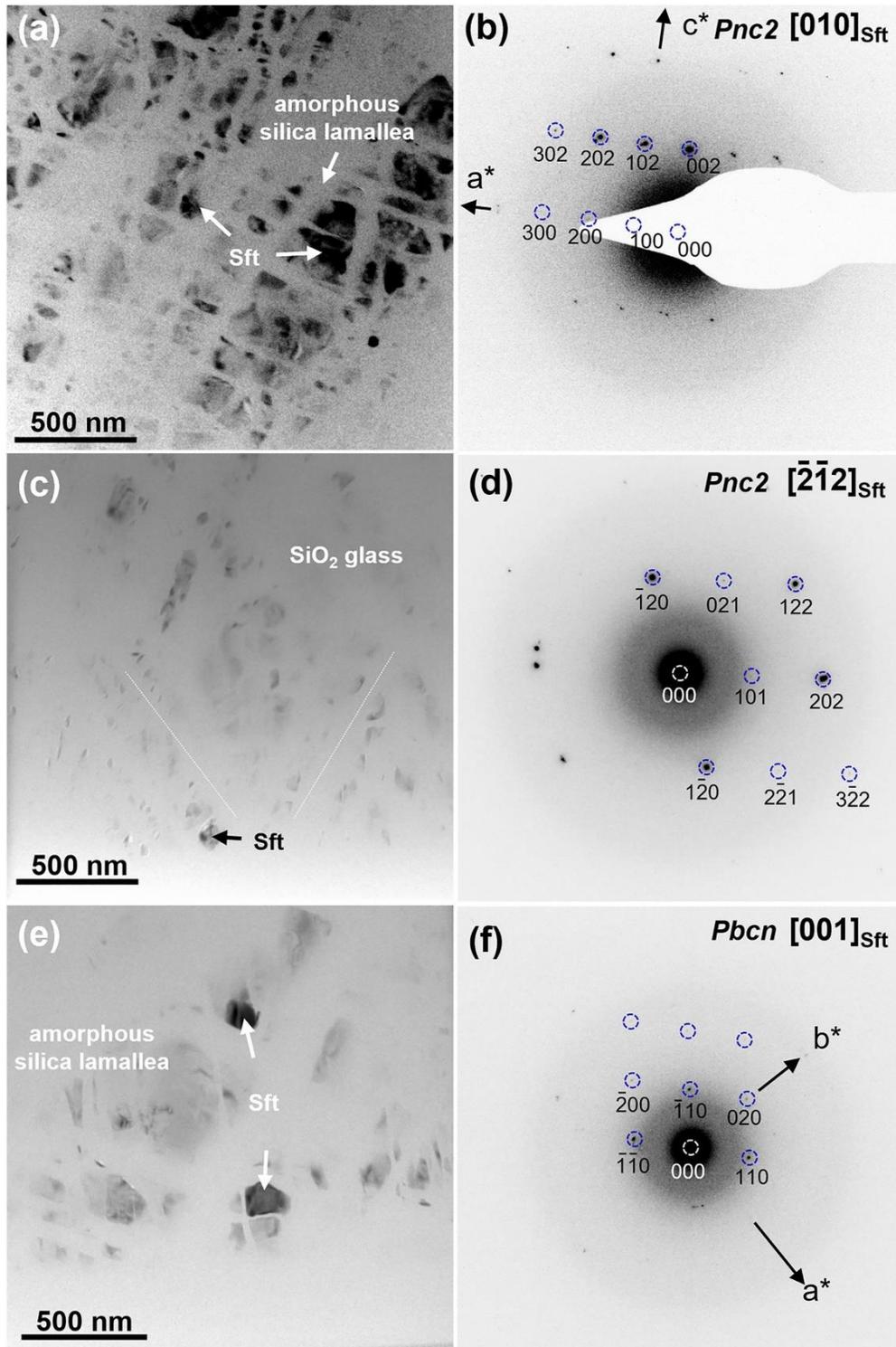


图3. 赛石英 (Sft) 的明场像 (a、c 和 e) 以及 SAED 花样 (b、d 和 f)。与模拟的赛石英衍射花样对比显示赛石英具有两种不同的空间群 ($Pnc2$ 和 $Pbcn$)。

1.4 讨论

1.4.1 赛石英和斯石英的形成机制

高压矿物的形成通常有两种机制：从熔体中结晶和固态相转变。考虑到二氧化硅在高压下具有较高的熔点，并且在样品中观察到的赛石英和斯石英缺乏从熔体中结晶的针状晶形，我们推断该赛石英和斯石英并非熔体结晶产物，而是通过固态相转变形成，该推断也得到了来自岩相方面的支持，比如二氧化硅碎屑呈现的格子结构 (El Goresy et al., 2004)。 α -方石英是月球岩石中最常见的二氧化硅矿物之一，通常由高温的 β -方石英冷却形成，往往发育显微四方双晶结构 (Kayama et al., 2018)，在撞击的高压条件下可以转变为斯石英、赛石英或者二氧化硅高压玻璃等 (Miyahara et al., 2013)。因此， α -方石英很可能是赛石英和斯石英发生相变前的母体矿物。似 α -方石英相和 α -方石英的相似性可能指示它们具有相近的对称型 (比如四方晶系)，似 α -方石英相的 $h0l$ (h 为奇数) 的消光很可能是撞击过程中“a”滑移面的存在导致 (图 5)，因此似 α -方石英相可能是由 α -方石英经固态相转变而形成。此外，前人研究表明在 α -方石英的压缩实验中， α -方石英可以转变成赛石英，但在转变过程中会经历一些中间相，比如方石英 II 相、方石英 XI 相 (Černok et al., 2017)，因此似 α -方石英相可能是 α -方石英向赛石英转变过程的某个未识别的中间相。赛石英晶体的结晶方向几乎与似 α -方石英相平行，这暗示了赛石英沿其母体矿物的边界共格生长 (图 S5)。

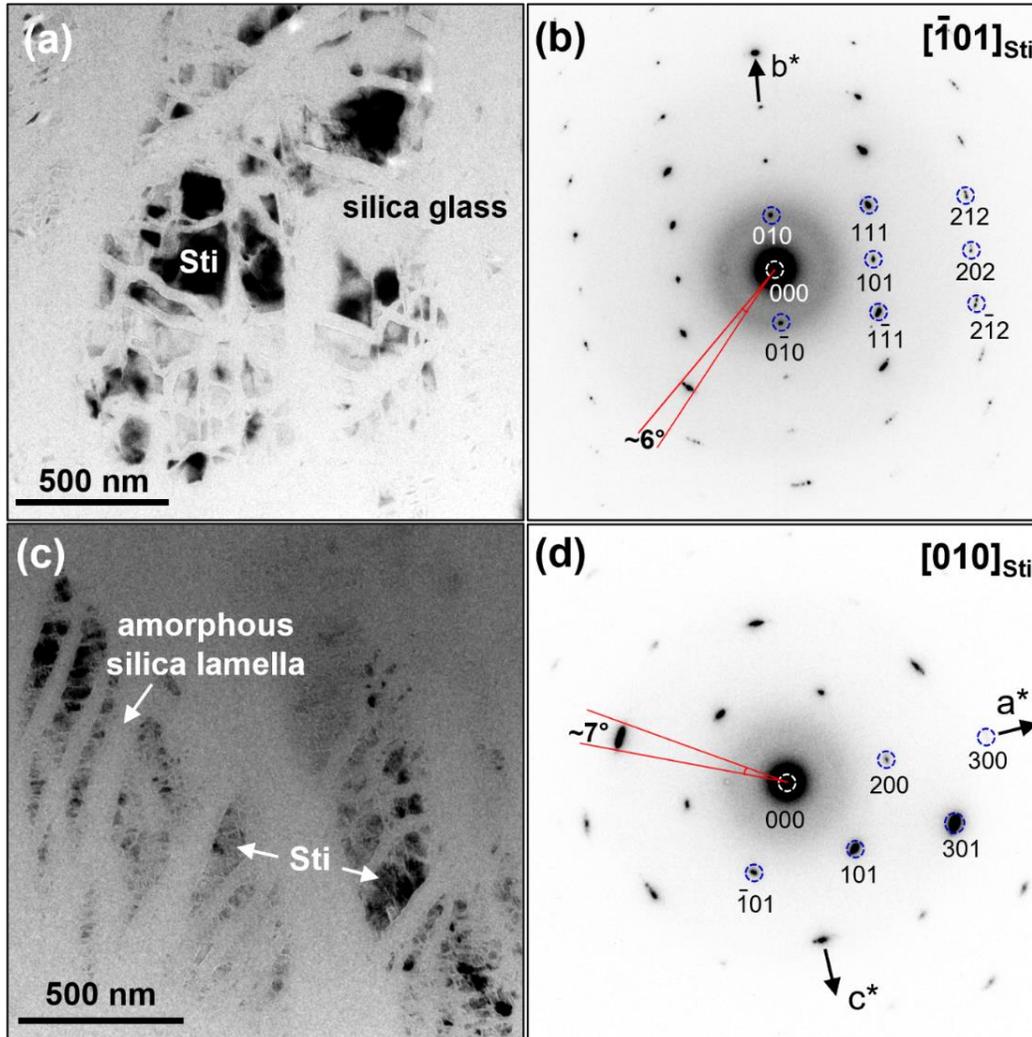


图 4. 斯石英 (Sti) 的明场像 (a 和 c) 以及 SAED 花样 (b 和 d)。斯石英的衍射花样表现出一定的旋转 (小于 7°), 表明晶体之间存在一定的结晶取向差异, 但程度较低。

已有的理论和实验研究表明 α -方石英向赛石英转变具有较快的动力学 (Černok et al., 2017; Dera et al., 2011; Dubrovinsky et al., 2001; Kubo et al., 2015; Tsuchida & Yagi, 1990)。斯石英晶体被三组二氧化硅叶片切割, 这种几何形态与 α -方石英的四方双晶格子不符合。最近的原位 X 射线衍射实验显示, 在 α -方石英的常温压缩至 23–25 GPa 过程中, α -方石英并未转变为斯石英和赛石英, 但当温度升高至 480 K 时, 赛石英开始出现, 随着进一步加热至 1100 K, 赛石英转变为斯石英 (Kubo et al., 2015), 因此赛石英很可能是 α -方石英向斯石英转变过程中的亚稳相。

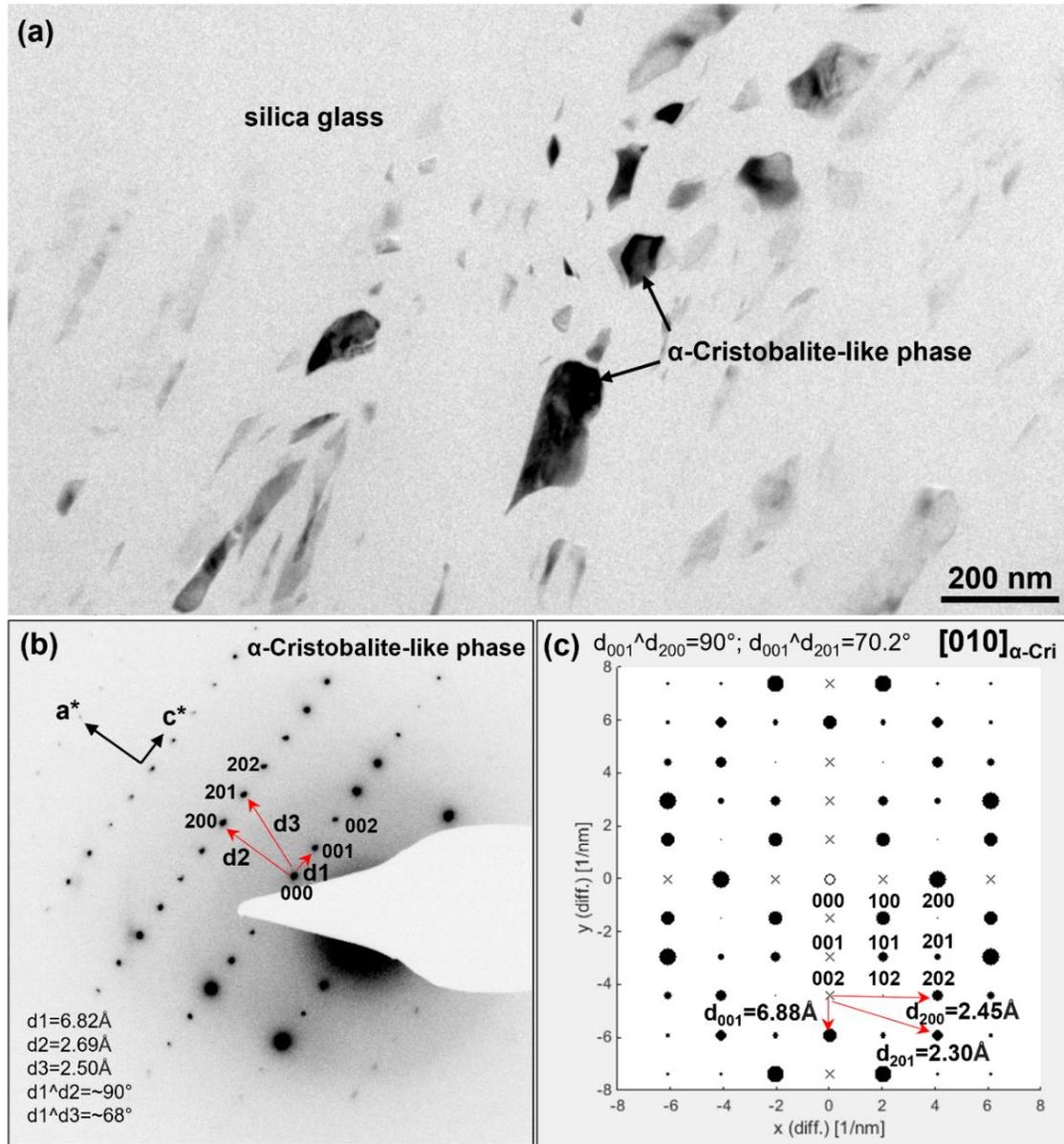


图 5. 似 α -方石英相的明场像 (a) 和 SAED 花样 (b)。为了对比, α -方石英 (α -Crs) 沿 $[010]$ 带轴方向的模拟衍射花样 (c) 也在文中进行了展示, 空心圆圈代表中央衍射点, “x”代表消光点, 黑色实心点代表可观测的、不同强度的衍射点。 α -方石英的模拟衍射花样的制作在 CrysTBox (Crystallographic Toolbox) 软件上完成 (Klinger, 2017)。

在典型的撞击事件中, 靶岩温度的上升往往是压强-体积做功引起, 相比压力, 温度要达到平衡所需的时间更长 (Sharp and DeCarli, 2006)。冲击压缩过程中, 温度和压力的微小变化可能造成在局部区域同时存在不同结构的二氧化硅相 (Sharp and

DeCarli, 2006)。本文赛石英具有的两种空间群结构 (*Pnc2* 和 *Pbcn*)，很可能是在撞击过程中温度发生改变形成的 (Bläß, 2013; El Goresy et al., 2004)。结合撞击过程中温度和压力变化的趋势，我们推断本赛石英很可能形成于冲击加压阶段，此阶段温度上升并不明显；随着冲击压力增大，或是进入卸压阶段，温度效应较为明显，此时赛石英发生转变，形成斯石英。斯石英晶体之间存在较小的结晶取向偏差可能是相转变过程中，由于体积变化导致晶体内部存在一定的残余应力引起的。此外，根据 Kubo 等 (2015) 实验结果得到的温度-时间-转变 (TTT) 曲线推断，弛豫时间为 0.1–10 s 内， α -方石英转变为赛石英的转化率约为 10–50%。假设 α -方石英、赛石英、二氧化硅玻璃以及斯石英的面积比 (5:45:40:10) 代表它们丰度的相对高低，那么可以推断目前看到的较大丰度的二氧化硅玻璃很可能是 α -方石英向赛石英转变过程中的中间相 (方石英 XI 相) 玻化形成的 (Kubo et al., 2015)。

1.4.2 冲击压力的限定

高温高压实验显示赛石英和斯石英共存的压力和温度区间分别为~50–90 GPa 和~500–2500 K (Dubrovinsky et al., 2001)。然而，考虑到赛石英的热稳定性较差，在天然撞击事件中，越高的冲击压力，对应的冲击后温度越高，比如冲击压力大于 42 GPa 时，冲击温度则高于 1100 K (Stöffler et al., 2018)，因此较高的压力是不利于赛石英的保存的。比如赛石英没有在火星陨石 Dhofar 378 出现，这可能与它所遭受的冲击压力较强有关 (55–75 GPa) (Yukio et al., 2006)，而在冲击压力为~30–40 GPa 的火星陨石中，赛石英往往可以出现 (El Goresy et al., 2004, 2013; Langenhorst and Poirier, 2000; Sharp et al., 1999)。研究表明，二氧化硅矿物中的铝元素等杂质可以降低二氧化硅发生高压相转变的压力 (Bolfan-Casanova et al., 2009; Lakshtanov et al., 2007)。含铝的赛石英和斯石英曾在月球陨石 NWA 4734 中报道过，结合高温高压实验的结果以及考虑到 Al 元素对相转变压力的影响，这块含赛石英和斯石英的月球陨石被认为经历的冲击压力至少为~40 GPa (Miyahara et al., 2013)。赛石英可以在相对低的压力出现，这一现象得到了来自 α -方石英在常温下的压缩实验结果的支持 (Černok et al., 2017; Dubrovinsky et al., 2001)。最近的 α -方石英的高温高压实验结果显示，在非静水压的条件下，赛石英可以在压力低至~11 GPa 的条件下出现 (Kubo

et al., 2015)。结合以上分析,我们合理地推测赛石英和斯石英形成的冲击峰压为~11–40 GPa。

由于月壤具有较高的孔隙度(比如表层 60 厘米的孔隙度为 $46 \pm 2\%$; Heiken et al., 1991),相对结构致密的岩石而言,同等的冲击压力会导致多孔物质产生更高的温度,因此在估计高压矿物形成压力时候需要考虑这个因素 (Gibbons et al., 1975; Wünnemann et al., 2008)。根据嫦娥五号月壤的密度估算其平均孔隙度约为 60% (Li et al., 2022),根据 Xing 等 (2020) 文中计算冲击压缩后的温度升高公式,假设初始温度为 280 K (Heiken et al., 1991),月壤物质在一定压力下的热容为 $\sim 1.1 \text{ J/gK}$ (Robie et al., 1970),经计算得到,当冲击压力分别为 11 GPa 和 40 GPa 时候,冲击后温度分别为 2885 K 和 9752 K。由 Kubo 等 (2015) 实验可知,当温度为 1100 K 时候,赛石英可以在比较低的压力条件下(如 11 GPa)很快转变为斯石英。考虑到月壤的孔隙度,当压力为 11 GPa 时,温度很容易达到 1100 K。这样的高的温度条件下,二氧化硅碎屑中的赛石英和斯石英将很难保存。然后,由于月壤的孔隙度在横向上和纵向上都是不均一的,导致撞击后的温度也是不均一。此外,月海和高地的月壤层平均厚度分别为 $\sim 5 \text{ m}$ 和 12 m (Shkuratov and Bondarenko, 2001),而对一些大型撞击事件来说,撞击掘蚀的深度可以达几十米到几公里 (Qian et al., 2021),因此底部较低孔隙度的基岩有可能被挖掘出来,赛石英和斯石英的寄主岩石很可能就是这类低孔隙度的基岩。为了对比,我们计算了低孔隙度的岩石(孔隙度为 1% 的玄武岩,Stöffler et al., 2018)在压力分别为 11 GPa 和 40 GPa 下的冲击温度分别为 295 K 和 334 K。如果赛石英和斯石英的寄主岩石是低孔隙度的岩石,那么对其寄主岩石所经历的冲击压力估计没有影响。总而言之,由于缺少二氧化硅岩屑寄主岩石的信息,目前所限定的赛石英和斯石英共存的压力区间 ($\sim 11\text{--}40 \text{ GPa}$) 只能作为寄主岩石经历的压力的上限值。

1.4.3 撞击坑直径的估计

根据冲击波在固体中的传播模型 (Melosh, 1989),通过方程的联立(具体计算过程见附录),可以对产生斯石英和赛石英的撞击条件(如撞击速度、撞击体大小和

撞击坑大小) 进行约束。计算采用的压力区间 11–40 GP, 冲击脉冲持续时间为 0.1–1.0 s (Kubo et al., 2015)。由于撞击坑的大小估计对撞击体的性质不敏感 (Pang et al., 2016), 因此假设撞击体为最常见的普通球粒陨石, 靶体物质为玄武岩 (Li et al., 2022), 撞击角度为垂直, 那么计算得到撞击体的直径为~0.25–3.7 km, 撞击速度为 1.6–4.1 km/s, 产生的撞击坑大小为~3–32 km (表 S5, 计算细节见附录中)。如果将撞击角度和撞击坑的压力梯度考虑进去, 目前计算得到的撞击坑大小仅提供了下限值, 实际情况中撞击坑大小可以比计算的值要大。

前人遥感探测数据表明嫦娥五号月壤的溅射物主要来自五个近距离撞击坑和四个远距离撞击坑 (Qian et al., 2021), 其中五个近端的撞击坑直径小于 1 公里, 与本次计算的撞击大小不符合, 四个远距离的撞击坑分别为 Mairan G 撞击坑、Aristarchus 撞击坑、Harpalus 撞击坑和 Copernicus 撞击坑, 它们的直径依次为~6 km、~40 km、~40 km 和 94 km。如果根据撞击坑大小计算结果 (~3–32 km), 只有 Mairan G 撞击坑的大小落在计算范围内, 但正如之前指出的, 考虑撞击角度后 (如实际并非垂直撞击、含赛石英和斯石英的寄主岩石并不是在撞击的接触点上), 那么所计算的撞击坑大小只是作为下限值的参考。换言之, Aristarchus 撞击坑、Harpalus 撞击坑和 Copernicus 撞击坑尽管直径较大, 也有可能是赛石英和斯石英产生的撞击坑来源。考虑到赛石英和斯石英对热的敏感性, 这也意味着它们形成后容易受后续撞击事件的热影响, 因此形成赛石英和斯石英的撞击坑越年轻, 赛石英和斯石英的保存概率越高。基于这个假设, 在这四个撞击坑中, Aristarchus 撞击坑年龄为 280 Ma, 远比其他三个撞击坑年轻, 其他三个的年龄分别是 796 Ma (Copernicus 撞击坑, Iqbal et al., 2020)、 480 ± 50 Ma (Mairan G 撞击坑) 以及 490 ± 60 Ma (Harpalus 撞击坑) (年龄数据来自 Qian et al. 2021)。此外, 值得注意的是, 在 Aristarchus 撞击坑北部坑缘上出露了一些富硅的岩石 (Glotch et al., 2010; Clegg-Watkins et al., 2017), 赛石英和斯石英的寄主岩石是否与 Aristarchus 撞击坑掘蚀出来的富硅溅射物有关? 要验证这个想法需要进行更多的嫦娥五号样品分析以及 Aristarchus 撞击坑形成的数值模拟工作。

1.5 结论

本次研究报道了嫦娥五号月壤样品中的赛石英和斯石英，这也是首次在月球返回样中观察到赛石英。赛石英、斯石英、似 α -方石英相以及二氧化硅玻璃共存在同一块二氧化硅碎屑中的现象记录了撞击不同阶段压力和温度的变化。赛石英和斯石英共存表明寄主岩石经历的峰期压力 11–40 GPa，对应的撞击坑大小为 3–32 km（下限值）。我们的研究为前人通过遥感数据分析提出的嫦娥五号采样区存在远距离撞击溅射物提供了重要的证据，同时对在嫦娥五号月壤中寻找其他非月海物质以及其来源提供了启发。

参考文献

- Barrat, J. A., Chaussidon, M., Bohn, M., Gillet, P., Göpel, C., & Lesourd, M. (2005). Lithium behavior during cooling of a dry basalt: An ion-microprobe study of the lunar meteorite Northwest Africa 479 (NWA 479). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 5597–5609.
- Bläß, U. W. (2013). Shock-induced formation mechanism of seifertite in shergottites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40, 425–437.
- Bolfan-Casanova, N., Andrault, D., Amiguet, E., & Guignot, N. (2009). Equation of state and post-stishovite transformation of Al-bearing silica up to 100 GPa and 3000 K. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 174, 70–77.
- Černok, A., Marquardt, K., Caracas, R., Bykova, E., Habler, G., Liermann, H. P., et al. (2017). Compressional pathways of α -cristobalite, structure of cristobalite XI, and towards the understanding of seifertite formation. *Nature communications*, 8, 1–10.
- Che, X., Nemchin, A., Liu, D., Long, T., Wang, C., Norman, M. D., et al. (2021). Age and composition of young basalts on the Moon, measured from samples returned by Chang'e-5. *Science*, eabl7957.
- Clegg-Watkins, R., Jolliff, B., Watkins, M., Coman, E., Giguere, T., Stopar, J., & Lawrence, S. (2017). Nonmare volcanism on the Moon: Photometric evidence for the presence of evolved silicic materials. *Icarus*, 285, 169–184.
- Dera, P., Lazarz, J. D., Prakapenka, V. B., Barkley, M., & Downs, R. T. (2011). New insights into the high-pressure polymorphism of SiO₂ cristobalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 517–529.
- Dera, P., Prewitt, C. T., Boctor, N. Z., & Hemley, R. J. (2002). Characterization of a high-pressure phase of silica from the Martian meteorite Shergotty. *American Mineralogist*, 87, 1018–1023.
- Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Saxena, S., Tutti, F., Rekhi, S., Le Bihan, T., et al. (2001). Pressure-induced transformations of cristobalite. *Chemical Physics Letters*, 333, 264–270.

- El Goresy, A., Dubrovinsky, L., Sharp, T. G., & Chen, M. (2004). Stishovite and post-stishovite polymorphs of silica in the shergotty meteorite: their nature, petrographic settings versus theoretical predictions and relevance to Earth's mantle. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *65*, 1597–1608.
- El Goresy, A., Gillet, P., Miyahara, M., Ohtani, E., Ozawa, S., Beck, P., & Montagnac, G. (2013). Shock-induced deformation of Shergottites: Shock-pressures and perturbations of magmatic ages on Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *101*, 233–262.
- Fritz, J., Greshake, A., Klementova, M., Wirth, R., Palatinus, L., Trønes, R. G., et al. (2020). Donwilhelmsite, $[\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}]$, a new lunar high-pressure Ca-Al-silicate with relevance for subducted terrestrial sediments. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, *105*, 1704–1711.
- Gibbons, R., Morris, R., Horz, F., & Thompson, T. (1975). *Petrographic and ferromagnetic resonance studies of experimentally shocked regolith analogs*. Paper presented at 6th Lunar and Planetary Science Conference, Houston, TX.
- Gillet, P., & Goresy, A. E. (2013). Shock events in the solar system: the message from minerals in terrestrial planets and asteroids. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *41*, 257–285.
- Glotch, T. D., Lucey, P. G., Bandfield, J. L., Greenhagen, B. T., Thomas, I. R., Elphic, R. C., et al. (2010). Highly silicic compositions on the Moon. *Science*, *329*, 1510–1513.
- Heiken, G. H., Vaniman, D. T., & French, B. M. (1991). *Lunar Sourcebook, a user's guide to the Moon*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- Hörz, F. (1977). Impact cratering and regolith dynamics. *Physics and Chemistry of the Earth*, *10*, 3–15.
- Hu, S., He, H., Ji, J., Lin, Y., Hui, H., Anand, M., et al. (2021). A dry lunar mantle reservoir for young mare basalts of Chang'E-5. *Nature*, 1–8.
- Huang, L., Durandurdu, M., & Kieffer, J. (2006). Transformation pathways of silica under high pressure. *Nature materials*, *5*, 977–981.
- Iqbal, W., Hiesinger, H., & van der Bogert, C. H. (2020). Geological mapping and chronology of lunar landing sites: Apollo 12. *Icarus*, *352*, 113991.
- Kayama, M., Nagaoka, H., & Niihara, T. (2018). Lunar and martian silica. *Minerals*, *8*, 267.
- Kaneko, S., Miyahara, M., Ohtani, E., Arai, T., Hirao, N., & Sato, K. (2015). Discovery of stishovite in Apollo 15299 sample. *American Mineralogist*, *100*, 1308–1311.
- Klinger, M. (2017). More features, more tools, more CrysTBox. *Journal of Applied Crystallography*, *50*, 1226–1234.
- Kubo, T., Kato, T., Higo, Y., & Funakoshi, K. i. (2015). Curious kinetic behavior in silica polymorphs solves seifertite puzzle in shocked meteorite. *Science advances*, *1*, e1500075.
- Lakshtanov, D. L., Sinogeikin, S. V., Litasov, K. D., Prakupenka, V. B., Hellwig, H., Wang, J., et al. (2007). The post-stishovite phase transition in hydrous alumina-bearing SiO_2 in the lower mantle of the earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *104*, 13588–13590.

- Langenhorst, F., & Poirier, J.-P. (2000). 'Eclogitic' minerals in a shocked basaltic meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 176, 259–265.
- Li, C., Hu, H., Yang, M. F., Pei, Z. Y., Zhou, Q., Ren, X., et al. (2022). Characteristics of the lunar samples returned by the Chang'E-5 mission. *National Science Review*, 9, nwab188.
- Li, Q. L., Zhou, Q., Liu, Y., Xiao, Z., Lin, Y., Li, J. H., et al. (2021). Two billion-year-old volcanism on the Moon from Chang'e-5 basalts. *Nature*, 1–8.
- Ma, C., Tschauner, O., Beckett, J. R., Liu, Y., Rossman, G. R., Zhuravlev, K., et al. (2015). Tissintite, $(\text{Ca}, \text{Na}, \square) \text{AlSi}_2\text{O}_6$, a highly-defective, shock-induced, high-pressure clinopyroxene in the Tissint martian meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 422, 194–205.
- Ma, C., Tschauner, O., Beckett, J. R., Liu, Y., Greenberg, E., & Prakapenka, V. B. (2019). Chenmingite, FeCr_2O_4 in the CaFe_2O_4 -type structure, a shock-induced, high-pressure mineral in the Tissint martian meteorite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 104, 1521–1525.
- Ma, C., Tschauner, O., Beckett, J. R. & Prakapenka, V. Discovery of Feiite ($\text{Fe}^{2+}_2(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_5$) and Liuite (GdFeO_3 -Type FeTiO_3), two new shock-induced, high-pressure minerals in the Martian meteorite Shergotty. In *52nd lunar and planetary science conference 2021 Mar* (Abstract No. 2548, p. 1681).
- Melosh, H. J. (1989). Impact cratering: A geologic process. *New York: Oxford University Press; Oxford: Clarendon Press*.
- Miyahara, M., Kaneko, S., Ohtani, E., Sakai, T., Nagase, T., Kayama, M., et al. (2013). Discovery of seifertite in a shocked lunar meteorite. *Nature communications*, 4, 1–7.
- Ohtani, E., Ozawa, S., Miyahara, M., Ito, Y., Mikouchi, T., Kimura, M., et al. (2011). Coesite and stishovite in a shocked lunar meteorite, Asuka-881757, and impact events in lunar surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 463–466.
- Pang, R. L., Zhang, A. C., Wang, S. Z., Wang, R. C., & Yurimoto, H. (2016). High-pressure minerals in eucrite suggest a small source crater on Vesta. *Scientific Reports*, 6, 1–11.
- Pang, R. L. (2022), "New Occurrence of Seifertite and Stishovite in Chang'E-5 Regolith", Mendeley Data, V1, doi: 10.17632/p9j8j3wr62.1.
- Qian, Y., Xiao, L., Head, J. W., Wöhler, C., Bugiolacchi, R., Wilhelm, T., et al. (2021). Copernican-Aged (< 200 Ma) Impact Ejecta at the Chang'e-5 Landing Site: Statistical Evidence From Crater Morphology, Morphometry, and Degradation Models. *Geophysical Research Letters*, 48, e2021GL095341.
- Qian, Y., Xiao, L., Wang, Q., Head, J. W., Yang, R., Kang, Y., et al. (2021). China's Chang'e-5 landing site: Geology, stratigraphy, and provenance of materials. *Earth and Planetary Science Letters*, 561, 116855.
- Robie, R. A., Hemingway, B. S., & Wilson, W. H. (1970). Specific heats of lunar surface materials from 90 to 350 degrees Kelvin. *Science*, 167, 749–750.

- Saxena, S. X., Dubrovinsky, L. S., Lazor, P., & Hu, J. (1998). In situ-X-ray study of perovskite (MgSiO_3); phase transition and dissociation at mantle conditions. *European Journal of Mineralogy*, *10*, 1275–1281.
- Sharp, T., El Goresy, A., Wopenka, B., & Chen, M. (1999). A post-stishovite SiO_2 polymorph in the meteorite Shergotty: Implications for impact events. *Science*, *284*, 1511–1513.
- Sharp, T. G., & DeCarli, P. S. (2006). Shock effects in meteorites. *Meteorites and the early solar system II*, *943*, 653–677.
- Shkuratov, Y. G., & Bondarenko, N. V. (2001). Regolith Layer Thickness Mapping of the Moon by Radar and Optical Data. *Icarus*, *149*(2), 329–338.
- Stöffler, D., Hamann, C., & Metzler, K. (2018). Shock metamorphism of planetary silicate rocks and sediments: Proposal for an updated classification system. *Meteoritics & Planetary Science*, *53*, 5–49.
- Tian, H. C., Wang, H., Chen, Y., Yang, W., Zhou, Q., Zhang, C., et al. (2021). Non-KREEP origin for Chang'E-5 basalts in the Procellarum KREEP Terrane. *Nature*, 1–9.
- Tsuchida, Y., & Yagi, T. (1990). New pressure-induced transformations of silica at room temperature. *Nature*, *347*, 267–269.
- Tsuchiya, T., Caracas, R., & Tsuchiya, J. (2004). First principles determination of the phase boundaries of high-pressure polymorphs of silica. *Geophysical Research Letters*, *31*, L11610.
- Winnemann, K., Collins, G., & Osinski, G. (2008). Numerical modelling of impact melt production in porous rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, *269*, 530–539.
- Xing, W., Lin, Y., Zhang, C., Zhang, M., Hu, S., Hofmann, B. A., et al. (2020). Discovery of reidite in the lunar meteorite Sayh al Uhaymir 169. *Geophysical Research Letters*, *47*, e2020GL089583.
- Yukio, I., Makoto, K., Hiroshi, T., Gen, S., Kita, N., Yuichi, M., et al. (2006). Petrology of a new basaltic shergottite: Dhofar 378. *Antarctic Meteorite Research*, *19*, 20–44.
- Zeng, X. J., Li, X. Y., & Liu, J. Z. (2022). Exotic clasts in Chang'e-5 regolith indicative of unexplored terrane on the Moon. *Nature Astronomy*, 1–8.
- Zhang, A. C., Jiang, Q. T., Tomioka, N., Guo, Y. J., Chen, J. N., Li, Y., et al. (2021). Widespread tissintite in strongly shock-lithified Lunar regolith breccias. *Geophysical Research Letters*, *48*, e2020GL091554.
- Zhang, A. C., Hsu, W. B., Floss, C., Li, X. H., Li, Q. L., Liu, Y., & Taylor, L. A. (2010). Petrogenesis of lunar meteorite Northwest Africa 2977: Constraints from in situ microprobe results. *Meteoritics & Planetary Science*, *45*, 1929–1947.
- Zong, K. Q., Wang, Z. C., Li, J. W., He, Q., Li, Y. H., Becker, H., et al. (2022). Bulk compositions of the Chang'E-5 lunar soil: Insights into chemical homogeneity, exotic addition, and origin of landing site basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *33*, 284–296.

附录中引用的参考文献

- Baziotis, I. P., Liu, Y., DeCarli, P. S., Melosh, H. J., McSween, H. Y., Bodnar, R. J., & Taylor, L. A. (2013). The Tissint Martian meteorite as evidence for the largest impact excavation. *Nature communications*, 4, 1–7.
- Dai, C., Jin, X., Fu, S., Shi, S., & Wang, D. (1997). The equation-of-states of Jilin ordinary chondrite and Nandan iron meteorite. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 40, 403–410.
- Dollase, W. (1967). The crystal structure at 220 °C of orthorhombic high tridymite from the Steinbach meteorite. *Acta Crystallographica*, 23, 617–623.
- Dollase, W., & Baur, W. (1976). The superstructure of meteoritic low tridymite solved by computer simulation. *American Mineralogist*, 61, 971–978.
- Downs, R., & Palmer, D. (1994). The pressure behavior of α cristobalite. *American Mineralogist*, 79, 9–14.
- El Goresy, A., Dubrovinsky, L., Sharp, T. G., Saxena, S. K., & Chen, M. (2000). A monoclinic post-stishovite polymorph of silica in the Shergotty meteorite. *Science*, 288, 1632–1634.
- Heaney, P. J., & Post, J. E. (2001). Evidence for an I 2/a to Imab phase transition in the silica polymorph moganite at ~ 570 K. *American Mineralogist*, 86, 1358–1366.
- Kihara, K. (1978). Thermal change in unit-cell dimensions, and a hexagonal structure of tridymite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 148, 237–254.
- Levien, L., & Prewitt, C. T. (1981). High-pressure crystal structure and compressibility of coesite. *American Mineralogist*, 66, 324–333.
- Levien, L., Prewitt, C. T., & Weidner, D. J. (1980). Structure and elastic properties of quartz at pressure. *American Mineralogist*, 65, 920–930.
- Murakami, M., Hirose, K., Ono, S., & Ohishi, Y. (2003). Stability of CaCl₂-type and α -PbO₂-type SiO₂ at high pressure and temperature determined by in-situ X-ray measurements. *Geophysical Research Letters*, 30, e2002GL016722.
- Ozawa, S., Miyahara, M., Ohtani, E., Koroleva, O. N., Ito, Y., Litasov, K. D., & Pokhilenko, N. P. (2014). Jadeite in Chelyabinsk meteorite and the nature of an impact event on its parent body. *Scientific Reports*, 4, 1–5.

附录:

冲击波在岩石中的传播满足物理学上的质量守恒、动量守恒和能量守恒定律，前人已建立了冲击波在固体物质中传播的物理模型 (Melosh, 1989)，并成功运用在冲击熔融陨石研究当中 (Baziotis et al., 2013; Miyahara et al., 2013; Ozawa et al., 2014; Pang et al., 2016)。其中冲击波在岩石中的传播常用一维平面波模型来描述，计算过程简要描述如下。

根据动量守恒定律，冲击压力 P (shock pressure)、冲击前压力 P_0 ，物质密度前密度 ρ_0 (density)、冲击波速度 U_s (shock wave velocity)，粒子速度 u (particle velocity，即物质运动速度) 可以通过雨贡纽状态方程 (Hugoniot equation) 进行关联：

$$P - P_0 = \rho_0 u U_s \quad (\text{eq.S1})$$

实验表明，冲击波速度 U_s 和粒子速度 u 之间存在线性关系：

$$U_s = c + su \quad (\text{eq.S2})$$

关系式 (eq.S2) 中的 c 为零压体声速， s 为实验常数 (具体数值取决于不同物质的性质)。二者从相关实验中获得。将关系式 (eq.S2) 代入 (eq.S1) 中，可得关系式 (eq.S3)：

$$P - P_0 = \rho_0 u (c + su) \quad (\text{eq.S3})$$

从 (eq.S3) 式中可以看出来，只要知道冲击压力 P ，物质撞击前得密度 ρ_0 ，那么样品得粒子速度 u 可以确定，相应地，冲击波速度 U_s 也能从 (eq.S2) 式中求得。在本次研究中，我们设定冲击压力 P 从 11 到 40 GPa，冲击前的压力 P_0 为 0 GPa，玄武岩的密度 ρ_0 为 2.86 g/cm^3 ， $c=2.6 \text{ km/s}$ ， $s=1.62$ (Melosh,1989)。

如果撞击体和靶岩的物理性质不同，撞击速度 v_i 需通过求解 (eq.S4)–(eq.S8) 方程得出：

$$u_t = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (\text{eq.S4})$$

$$A = \rho_{0t} s_t - \rho_{0p} s_p \quad (\text{eq.S5})$$

$$B = \rho_{0t} c_t + \rho_{0p} c_p + 2\rho_{0p} s_p v_i \quad (\text{eq.S6})$$

$$C = -\rho_{0p}v_i (c_p + s_p v_i) \quad (\text{eq.S7})$$

$$P - P_0 = \rho_{0t}u_t (c_t + s_t u_t) \quad (\text{eq.S8})$$

(eq.S4)–(eq.S8)式中的下标 p 和 t 分别代表撞击体(projectile)和靶岩(target)。在本文中, 假设靶岩为玄武岩, 撞击体为普通球粒陨石 (ordinary chondrite, 简称为 OC)。以吉林普通球粒陨石的参数 (ρ_0 为 3.47g/cm^3 , $c=3.72\text{ km/s}$, $s=1.28$; Dai et al., 1997) 和玄武岩的参数 (Melosh, 1989) 代入 (eq.S4) – (eq.S8) 式, 当冲击脉冲持续时间为 $0.1 - 1.0\text{ s}$ 时, 得到撞击速度 $u_{(\text{OC})} = 1.6 - 4.1\text{ km/s}$ ($11 - 40\text{ GPa}$)。

撞击体大小的估计

撞击持续的时间 t_d 和撞击体的大小 D_{proj} 成正比, 要估算推撞击体大小 D_{proj} 需要知道冲击高压持续的时 t_d 。冲击压力持续时间 t_d 和撞击体的大小 D_{proj} 具有如下关系:

$$t_d = t_c + t_r = \frac{D_{proj}}{u_s} + \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right) \left(\frac{D_{proj}}{C_r}\right) \quad (\text{eq.S9})$$

其中 ρ 为物质受到一定压力压缩后的密度, C_r 为反射波波速 (rarefaction wave velocity)。 C_r 可以通过解默纳汉状态方程(Murnaghan equation of state), 即(eq. S10) 式得到:

$$C_r = \sqrt{\frac{K_0 + nP}{\rho}} \quad (\text{eq.S10})$$

(S10) 式中的 K_0 为撞击体的体模量 (bulk modulus), $K_0 = \rho_0 c^2$, n 为无量纲常数, 其中 $n = 4s - 1$, 与物质性质相关, 由实验所得。受冲击波轰击后物质的密度 ρ 可以通过 (eq.S11) 式得到:

$$P = \frac{\rho_0 c^2 (1 - \frac{\rho_0}{\rho})}{\{1 - s(1 - \frac{\rho_0}{\rho})\}^2} \quad (\text{eq.S11})$$

在本次研究中, 冲击压力 $P = 11-40\text{ GPa}$, 冲击脉冲持续时间 t_s 为 $0.1-1.0\text{ s}$ 。分别将普通球粒陨石的冲击前密度 ρ_0 、零压体声速 c 和实验常数 s 代入 (eq.S9)–(eq.S11) 式, 可得在撞击体直径 $D_{proj(\text{OC})} = 0.25-0.37\text{ km}$ ($t_s=0.1\text{ s}$), $D_{proj(\text{OC})} = 2.5-3.7\text{ km}$ ($t_s=1.0\text{ s}$) 。

撞击坑直径的估计

撞击坑直径 D_{crater} 与撞击速度 v_i 以及撞击体直径 D_{proj} 相关，它们之间的关系可以用以下表达式表示（Melosh, 2009）：

$$D_{crater} = 1.8 \times \rho_{proj}^{0.11} \times \rho_{target}^{-1/3} \times g^{-0.22} \times D_{proj}^{0.13} \times W^{0.22} \quad (\text{eq.S12})$$

（eq.S12）式中 g 为重力加速度月球上重力加速度为 1.625 ms^{-2} ）， W 为纯动能值（pure kinetic energy），若把撞击体当球体看待，则纯动能 W 可以通过（eq.S13）式求得：

$$W = \frac{1}{2} \times \left\{ \rho_{proj} \times \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{D_{proj}}{2} \right)^3 \right\} \times v_i^2 \quad (\text{eq.S13})$$

将之前求得的普通球粒陨石）的撞击速度 v 和撞击体直径 D_{proj} 代入（eq.S12）和（eq.S13）式中可求得撞击坑（瞬态坑）直径大小。结算结果如下， $D_{crater} = 2.6\text{--}5.2 \text{ km}$ ($t_s = 0.1 \text{ s}$)， $D_{crater} = 15.8\text{--}32.2 \text{ km}$ ($t_s = 1.0 \text{ s}$)。

补充材料:

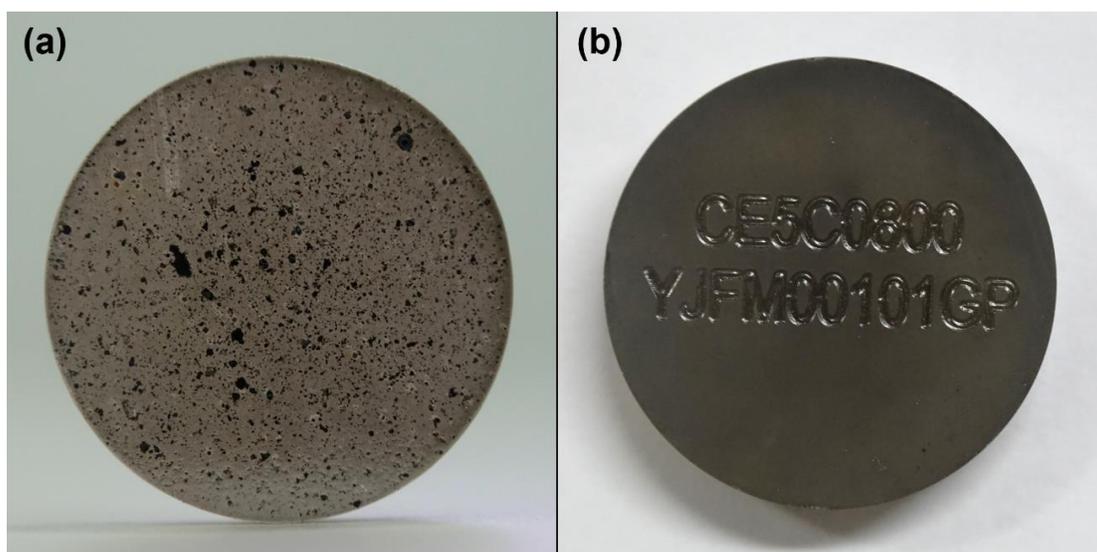


图 S1. 本次研究中使用的嫦娥五号月壤光片照片(No. CE5C0800YJFM00101GP)。

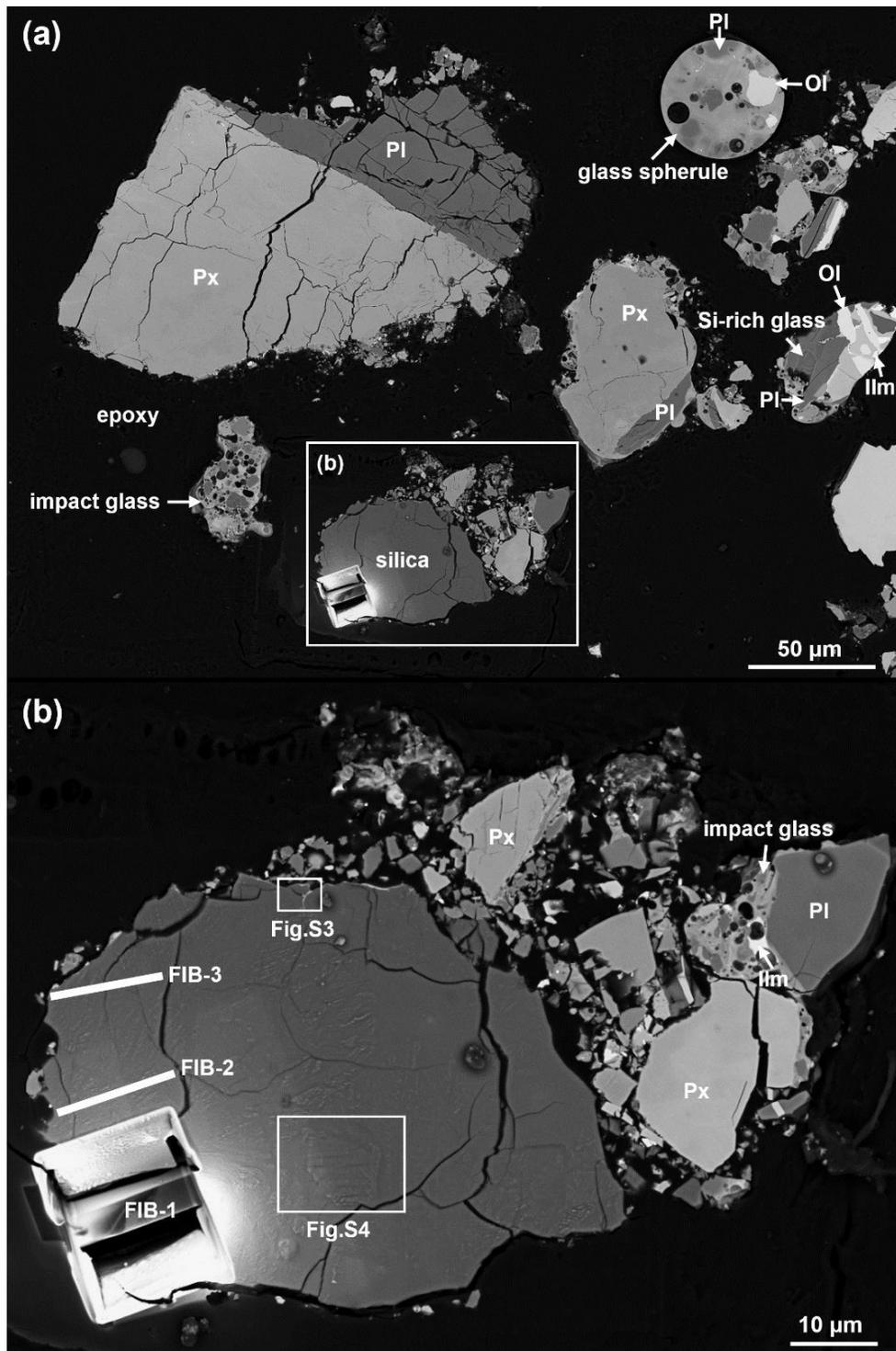
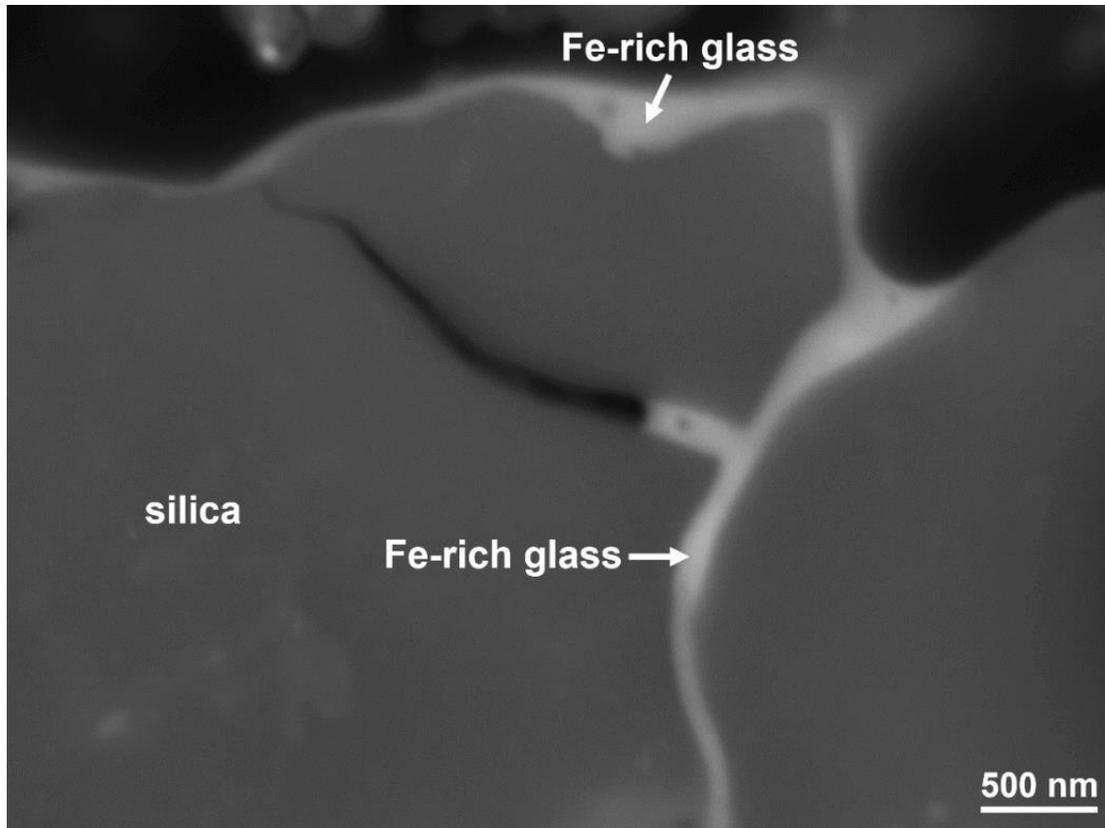


图 S2. 二氧化硅碎屑及周围的矿物碎块的后散射电子图像。聚焦离子束切片位置用白色直线标出。Ol: 橄榄石; Ilm: 钛铁矿; Px: 辉石; Pl: 长石。



S3. 细的富铁玻璃脉分布在入二氧化硅裂隙中。

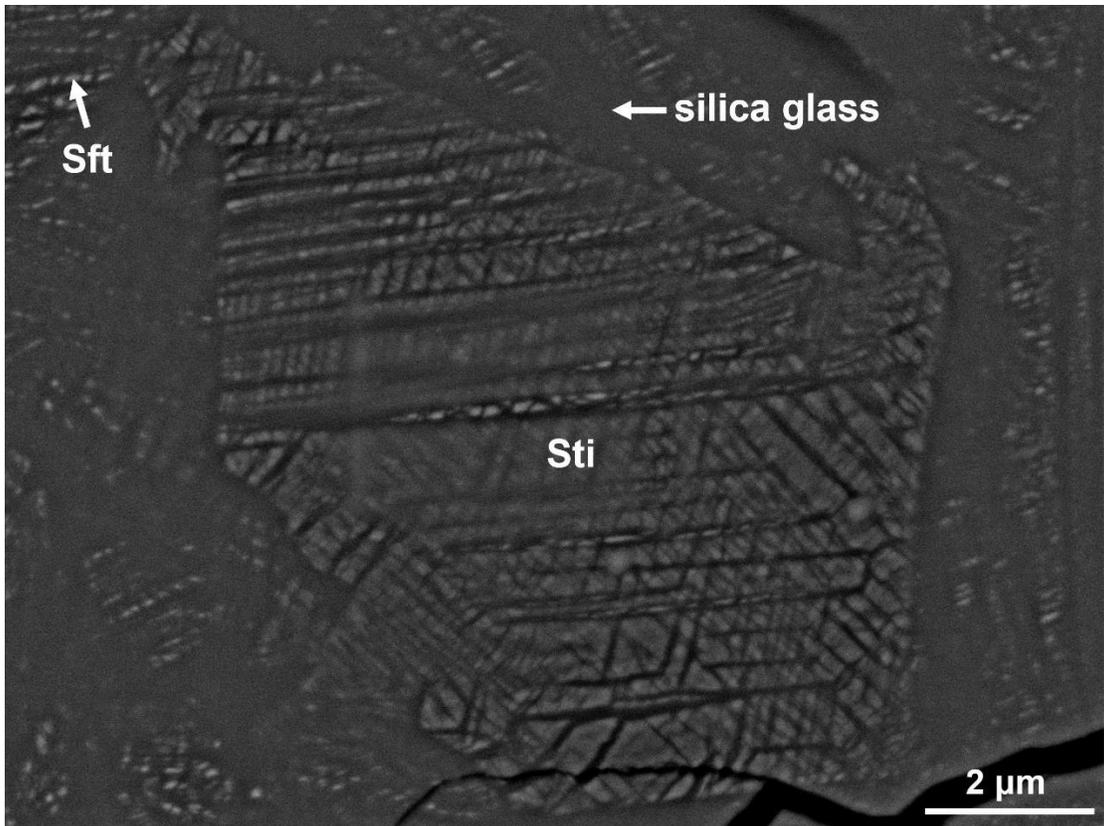


图 S4. 典型的斯石英格子结构（三组二氧化硅玻璃叶片切割）。Sft: 赛石英; Sti: 斯石英。

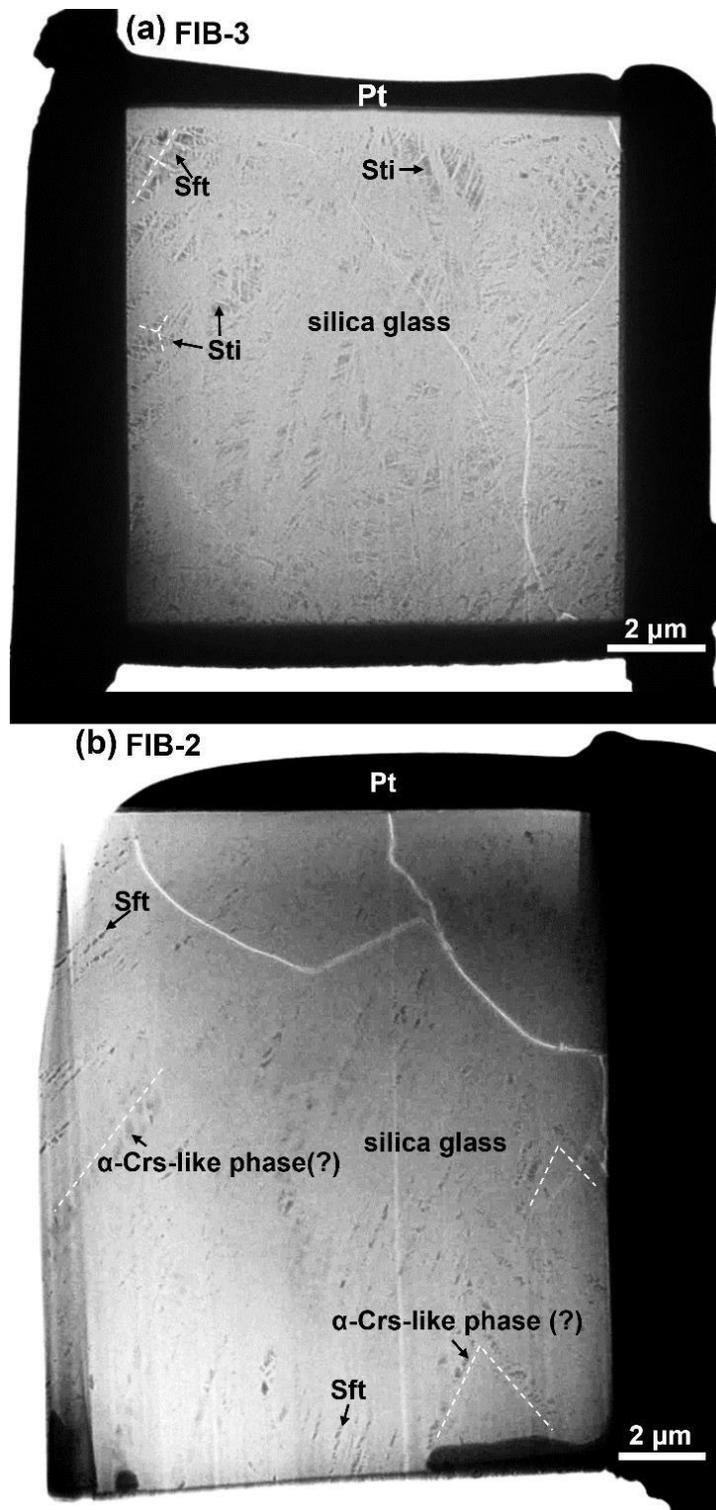


图 S5. 两块聚焦离子束切片的整体图。图 a 中白色虚线代表二氧化硅叶片切割赛石英和斯石英的方向；图 b 中的白色虚线代表似 α -方石英相的四方双晶边界方向。Sft: 赛石英; Sti: 斯石英; α -Crs-like phase: 似 α -方石英相。

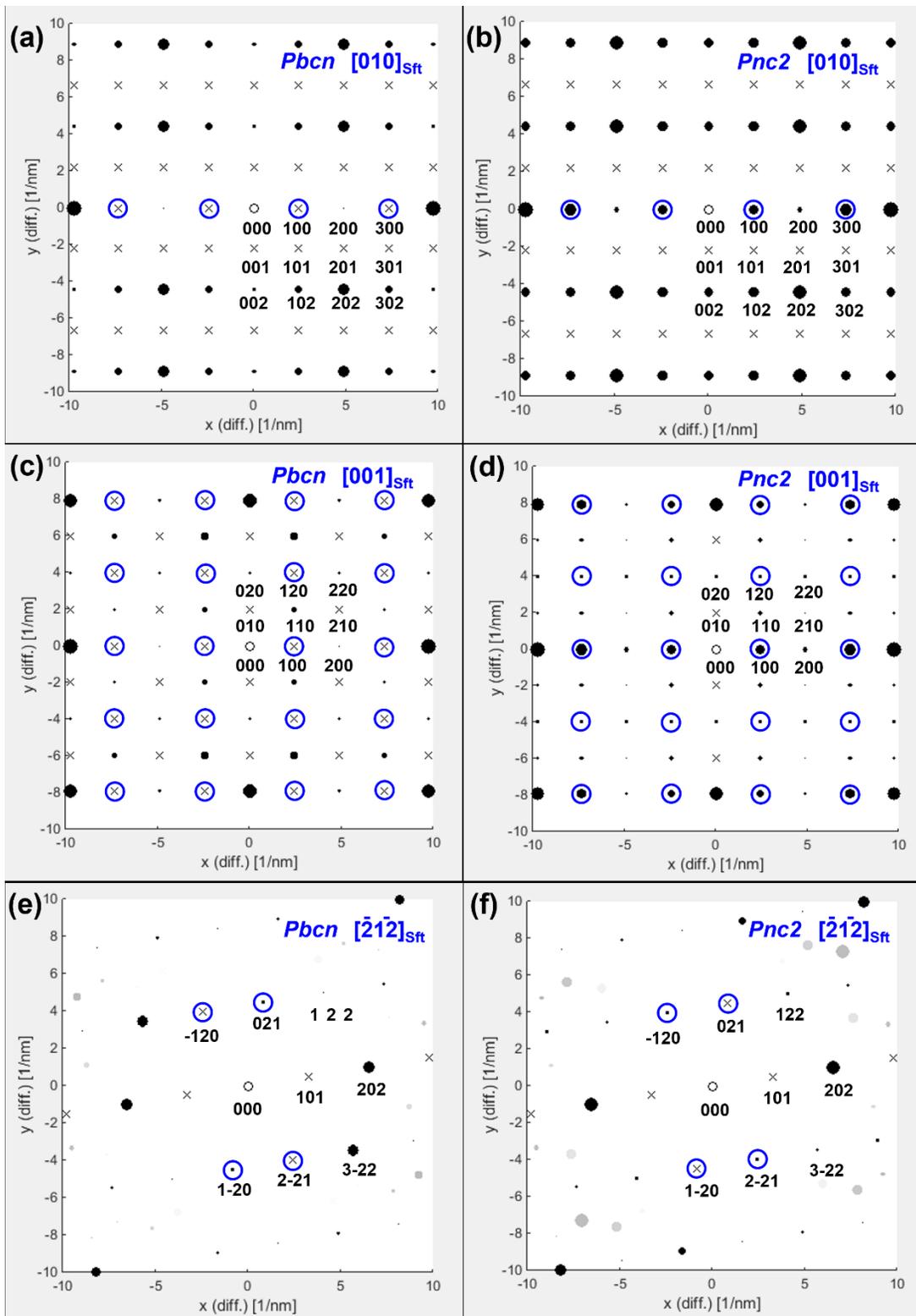
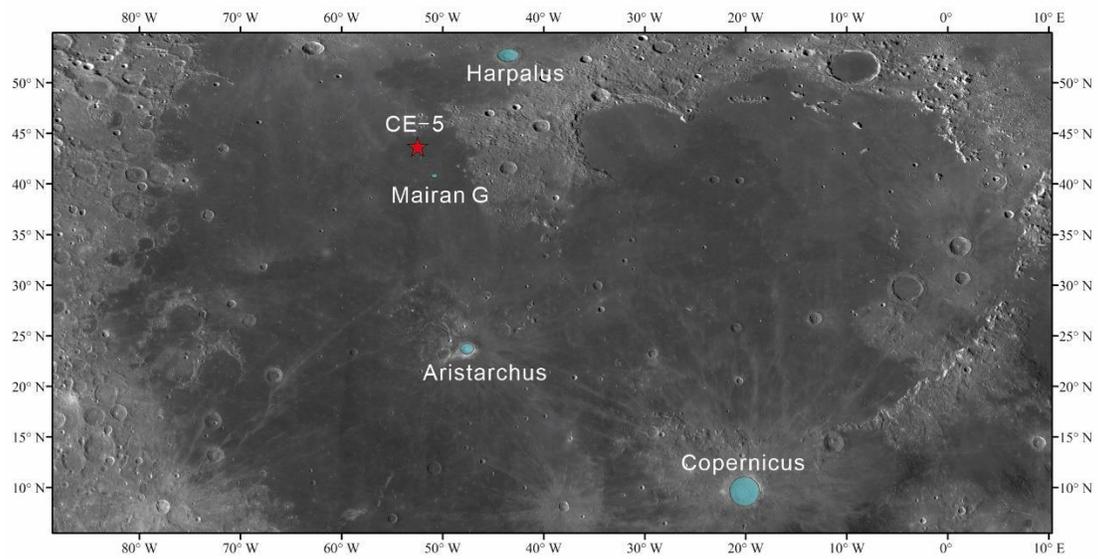


图 S6. *Pbcn* 和 *Pnc2* 空间群群赛石英分别沿[010]、[001]以及[2̄12]带轴方向的模拟电子衍射花样。空心圆圈代表中央衍射点，“x”代表消光点。Sft: 赛石英。



图S7. CE-5着陆区（红色五角星）、Mairan G、Aristarchus、Harpalus 和Copernicus撞击坑的位置。底图来自Planetary Data Systems (<http://lro.gsfc.nasa.gov>)。

表S1. 二氧化硅碎屑周围的辉石、长石和玻璃的成分

Table S1. Chemical compositions (wt%) of pyroxene, plagioclase, and glass adjacent to the silica fragment.

	pyroxene						plagioclase			glass			
	grain#1		grain#2		grain#3		N=3			N=4			
SiO ₂	47.95	48.01	47.65	47.64	47.15	47.38	51.31	51.43	51.83	41.62	38.92	39.10	42.40
TiO ₂	1.94	1.88	1.11	1.04	1.05	1.03	0.11	0.02	0.05	4.90	2.75	2.78	5.07
Al ₂ O ₃	2.28	3.02	1.53	1.50	1.49	1.24	29.90	29.71	29.96	13.48	20.54	20.28	12.42
Cr ₂ O ₃	0.17	0.17	0.20	0.19	0.19	0.14	bdl	bdl	bdl	0.14	0.13	0.11	0.18
MgO	10.00	9.62	6.51	6.17	6.18	5.96	0.16	0.04	0.15	7.68	13.48	13.33	9.15
FeO	21.05	20.37	31.22	31.07	30.46	32.08	0.98	0.86	0.92	22.28	12.61	12.90	22.50
MnO	0.32	0.31	0.43	0.42	0.43	0.42	0.02	0.03	bdl	0.24	0.16	0.17	0.23
CaO	15.33	15.07	11.89	12.37	12.65	11.82	14.45	14.56	14.55	8.55	12.24	12.20	8.63
Na ₂ O	0.05	0.12	0.03	0.02	0.06	0.08	2.32	2.64	2.64	0.68	0.11	0.02	0.49
K ₂ O	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.56	0.56	0.59	0.18	0.04	0.05	0.15
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.02	bdl	bdl	bdl	0.12	0.28	0.25	0.17
Total	99.12	98.60	100.6	100.5	99.69	100.2	99.82	99.85	100.7	99.89	101.3	101.2	101.4
	calculated based on 6 oxygen atoms						calculated based on 8 oxygen atoms						
Si	1.888	1.891	1.921	1.924	1.919	1.928	2.350	2.356	2.354				
Ti	0.057	0.056	0.034	0.032	0.032	0.031	0.004	0.001	0.002				
Al	0.106	0.140	0.072	0.071	0.071	0.059	1.610	1.601	1.601				
Cr	0.005	0.005	0.006	0.006	0.006	0.005	bdl	bdl	bdl				
Mg	0.591	0.568	0.393	0.374	0.377	0.364	0.011	0.003	0.010				
Fe	0.691	0.669	1.049	1.046	1.033	1.088	0.037	0.033	0.035				
Mn	0.011	0.010	0.015	0.014	0.015	0.014	0.001	0.001	bdl				
Ca	0.647	0.636	0.514	0.535	0.551	0.515	0.709	0.714	0.708				

Na	0.004	0.009	0.002	0.001	0.005	0.006		0.206	0.234	0.232
K	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		0.033	0.033	0.034
P	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		bdl	bdl	bdl
Sum	3.999	3.984	4.005	4.003	4.010	4.010		4.960	4.976	4.977
<hr/>										
En	30.6	30.3	20.1	19.1	19.2	18.5	An	74.8	72.8	72.7
Fs	35.8	35.7	53.6	53.5	52.7	55.3	Ab	21.7	23.9	23.8
Wo	33.5	34.0	26.3	27.4	28.1	26.2	Or	3.5	3.4	3.5

bdl: below detection limit.

N denotes the measurements on the same grain or clast.

En=Mg*100/(Mg+Fe+Ca) in mole; Fs= Fe*100/(Mg+Fe+Ca) in mole; Wo= Ca*100/(Mg+Fe+Ca) in mole.

An=Ca*100/(Ca+Na+K) in mole; Ab=Na*100/(Ca+Na+K) in mole; Or=K*100/(Ca+Na+K) in mole.

表S2. 二氧化硅的化学成分

Table S2. Chemical composition (wt%) of the silica fragment measured with EPMA.

	1	2	3	4	5	average	S.D.
SiO ₂	98.08	97.22	97.09	96.69	96.67	97.15	0.51
TiO ₂	0.25	0.27	0.25	0.28	0.25	0.26	0.01
Al ₂ O ₃	1.07	1.29	1.07	1.21	1.23	1.17	0.09
CaO	0.37	0.35	0.35	0.35	0.38	0.36	0.01
Na ₂ O	0.16	0.09	0.20	0.10	0.03	0.12	0.06
K ₂ O	bdl	0.09	0.04	0.10	0.08	0.06	0.02
Total	99.94	99.31	99.00	98.73	98.64	99.12	0.47

bdl: below detection limit.

表S3. 辉石、长石和玻璃的检测限（电子探针，ppm）

Table S3. EPMA detection limits (ppm) of elements in pyroxene, plagioclase, glass, and silica in this study.

pyroxene		plagioclase		glass		silica grain					
average (N=6)	S.D.	average (N=3)	S.D.	average (N=4)	S.D.	average (N=5)	S.D.				
Si	249	13.0	Si	265	3.1	Si	247	14.4	Si	155	4.9
Ti	232	5.6	Ti	219	1.7	Ti	226	5.1	Ti	120	2.3
Al	176	4.2	Al	137	2.1	Al	189	9.9	Al	189	7.7
Cr	112	3.0	Cr	174	2.9	Cr	106	2.3	Ca	47	0.7
Mg	152	3.6	Mg	143	14.2	Mg	166	17.6	Na	186	10.7
Fe	149	4.2	Fe	131	2.1	Fe	139	5.5	K	44	1.3
Mn	78	1.8	Mn	118	5.7	Mn	72	3.7			
Ca	66	3.2	Ca	53	0.5	Ca	58	2.2			
Na	200	17.2	Na	207	2.9	Na	229	23.8			
K	51	0.7	K	44	1.2	K	48	0.8			
P	73	2.6				P	76	4.8			

S.D.: standard deviation. N denotes the measurement time.

表S4. 赛石英和斯石英的晶面间距值

Table S4. The d-spacing values of seifertite and stishovite obtained by SAED pattern in our study.

	calculated d value* (Å)	this study (average; Å)	S.D. (Å)	hkl
seifertite	5.03	5.14	0.02	010
	4.48	4.49	0.02	001
	4.08	4.09	0.05	100
	3.17	3.29	0.02	110
	3.17	3.24	0.03	-110
	3.02	3.11	0.01	101
	2.52	2.57	0.01	020
	2.19	2.24	0.01	1-20
	2.19	2.23	0.01	102
	2.19	2.18	0.01	021
	1.93	1.97	0.01	102
stishovite	4.20	4.23	0.07	100
	2.68	2.73	0.01	001
	2.26	2.33	0.05	101
	2.26	2.32	0.01	10-1
	2.10	2.16	0.01	200
	1.99	2.04	0.01	111
	1.34	1.36	0.01	002

*The d-spacing values of seifertite and stishovite are calculated based on the lattice parameter from Miyahara et al. (2013), the lattice parameters for seifertite (*Pbcn*) are: $a=4.078(1)$, $b=5.030(2)$, and $c=4.483(1)$; the lattice parameters for stishovite are: $a=4.204(3)$ and $c=2.678(5)$.

表S5. 已知的二氧化硅相的晶胞参数及对应的晶面间距值

Table S5. The cell parameters, d-spacing value, and corresponding crystal plane of silica polymorphs (See the supplementary excel; references cited in this table are listed here)

unit: Å Ref.	high		low		moganite [5]	α-cristobalite [6]
	α-quartz [1]	tridymite [2]	tridymite [3]	tridymite [4]		
a(Å)	4.916	8.740	18.524	5.05	8.737	4.903
b(Å)	4.916	5.040	5.003	5.05	4.869	4.903
c(Å)	5.405	8.240	23.81	8.27	10.722	6.778
α	90°	90°	90°	90°	90°	90°
β	90°	90°	105.8°	90°	90.2°	90°
γ	120°	90°	90°	120°	90°	90°
space group	P3_221	C222_1	Cc	P6_3/mmc	I2/a	P4_12_12
d-spacing (hkl)	3.972 (101)	4.370 (200)	11.455 (002)	4.373 (010)	5.361 (002)	6.778 (001)
d-spacing (hkl)	3.345 (011)	4.366 (110)	8.912 (200)	4.135 (002)	4.433 (011)	4.903 (100)
d-spacing (hkl)	2.458 (110)	4.120 (002)	8.199 (-202)	3.866 (011)	4.369 (200)	3.973 (011)
d-spacing (hkl)	2.282 (012)	3.861 (201)	6.257 (202)	3.005 (012)	3.392 (-202)	3.467 (110)
d-spacing (hkl)	2.238 (111)	3.858 (111)	5.555 (-204)	2.757 (003)	3.381 (202)	3.389 (002)
d-spacing (hkl)		2.998 (202)	4.618 (-205)	2.525 (110)	3.335 (-112)	3.087 (111)
d-spacing (hkl)		2.997 (112)	4.598 (-402)	2.415 (111)	3.329 (112)	2.788 (102)
d-spacing (hkl)		2.522 (310)	4.562 (-112)	2.332 (013)	3.114 (-211)	2.452 (020)
d-spacing (hkl)		2.520 (020)	4.328 (112)		3.110 (211)	2.423 (112)
d-spacing (hkl)		2.411 (311)	4.313 (204)		2.881 (013)	2.305 (201)
d-spacing (hkl)		2.326 (203)	4.100 (-404)		2.435 (020)	2.259 (003)
d-spacing (hkl)		2.325 (113)	3.887 (-311)		2.402 (213)	
d-spacing (hkl)			3.828 (-114)		2.292 (-121)	
d-spacing (hkl)			3.827 (310)		2.292 (121)	
d-spacing (hkl)			3.818 (006)			
d-spacing (hkl)			3.816 (402)			
d-spacing (hkl)			3.671 (311)			
d-spacing (hkl)			3.452 (312)			

d-spacing	3.449
(hkl)	(-115)
d-spacing	3.392
(hkl)	(-406)
d-spacing	3.229
(hkl)	(-315)
d-spacing	3.207
(hkl)	(206)
d-spacing	3.204
(hkl)	(115)
d-spacing	3.087
(hkl)	(-602)
d-spacing	2.977
(hkl)	(-316)
d-spacing	2.976
(hkl)	(-512)
d-spacing	2.972
(hkl)	(-208)
d-spacing	2.970
(hkl)	(600)
d-spacing	2.951
(hkl)	(314)
d-spacing	2.939
(hkl)	(-513)
d-spacing	2.803
(hkl)	(511)
d-spacing	2.780
(hkl)	(-408)
d-spacing	2.736
(hkl)	(-317)
d-spacing	2.619
(hkl)	(117)
d-spacing	2.606
(hkl)	(-516)
d-spacing	2.573
(hkl)	(406)
d-spacing	2.533
(hkl)	(513)
d-spacing	2.502
(hkl)	(020)
d-spacing	2.493
(hkl)	(316)
d-spacing	2.311
(hkl)	(-518)

[1]. Levien et al.(1980); [2]. Dollase (1967); [3].Dollase and Baur (1976); [4] Kihara (1978); [5]. Heaney and Post. (2001); [6]. Downs and Palmer (1994).

表S5续. 已知的二氧化硅相的晶胞参数及对应的晶面间距值

Table S5 continued. The cell parameters, d-spacing value, and corresponding crystal plane of silica polymorphs (See the supplementary excel; references cited in this table are listed here)

unit: Å	cristobalite-II	cristobalite X-I	coesite	stishovite	seifertite	baddeleyite-type
Ref.	[7]	[8]	[9]	[10]	[10]	[11]
a(Å)	8.011	6.613	7.136	4.204	4.078	4.375
b(Å)	4.544	4.114	12.369	4.204	5.030	4.584
c(Å)	8.89	6.912	7.174	2.678	4.483	4.708
α	90°	90°	90°	90°	90°	90°
β	121.0°	98.3°	120.34°	90°	90°	100.0°
γ	90°	90°	90°	90°	90°	90°
space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	C2/c	42/mnm	Pbcn	P2 ₁ /c
d-spacing	6.721	6.543	6.185	4.204	5.030	4.309
(hkl)	(100)	(100)	(020)	(010)	(010)	(100)
d-spacing	3.903	3.709	5.547	2.973	4.483	3.260
(hkl)	(011)	(011)	(-111)	(110)	(001)	(011)
d-spacing	3.858	3.659	4.376	2.678	4.078	3.14
(hkl)	(-111)	(110)	(021)	(001)	(100)	(110)
d-spacing	3.810	3.420	3.445	2.259	3.347	101
(hkl)	(002)	(002)	(-112)	(011)	(011)	(2.915)
d-spacing	3.789	3.341	3.434		3.168	2.767
(hkl)	(110)	(-111)	(-131)		(110)	(-111)
d-spacing	3.652	3.272	3.426		3.017	2.460
(hkl)	(-202)	(200)	(130)		(101)	(111)
d-spacing	3.000	3.229	3.420		2.587	2.318
(hkl)	(-211)	(-102)	(111)		(111)	(002)
d-spacing	2.920	3.133	3.103		2.515	2.292
(hkl)	(012)	(-201)	(-202)		(010)	(020)
d-spacing	2.847	3.123	3.096		2.242	
(hkl)	(-212)	(111)	(002)		(002)	
d-spacing	2.779	2.865	3.092			
(hkl)	(102)	(102)	(040)			
d-spacing	2.739	2.798	3.090			
(hkl)	(210)	(201)	(-221)			
d-spacing	2.657	2.703	3.079			
(hkl)	(-302)	(012)	(200)			
d-spacing	2.458	2.628	2.774			
(hkl)	(-113)	(210)	(-222)			
d-spacing	2.424	2.606	2.768			
(hkl)	(-213)	(-112)	(022)			
d-spacing	2.371	2.556	2.766			
(hkl)	(112)	(-202)	(041)			
d-spacing	2.295	2.555	2.756			
(hkl)	(211)	(-211)	(220)			
d-spacing	2.272	2.403	2.706			
(hkl)	(020)	(112)	(-132)			

d-spacing	2.363	2.694
(hkl)	(211)	(131)
d-spacing		2.337
(hkl)		(-241)
d-spacing		2.305
(hkl)		(-113)

[7]. Dera et al. (2011); [8]. Shelton et al. (2018); [9]. Levien and Prewitt (1981); [10]. Miyahara et al. (2013); [11]. El Goresy et al. (2000).

表 S6. 冲击压力为 11 和 40 GPa 条件下对应的撞击参数表

Table S6. The particle velocity, impact velocity, shock wave velocity, and diameter of projectile and crater when pressure is 11 GPa and 40 GPa, respectively.

	pressure	particle velocity (u)	impact velocity (v_i , km/s)	shock wave velocity (U, km/s)	diameter of projectile (D_{proj} , km)	diameter of crater (D_{crater} , km)
$t_d=0.1$ s	P=11	$u_p=0.69$	1.6	$U_p=4.61$	0.25	2.6
		$u_t=0.93$		$U_t=4.11$		
	P=40	$u_p=1.88$	4.1	$U_p=6.13$	0.37	5.2
		$u_t=2.24$		$U_t=6.23$		
$t_d=1.0$ s	P=11	$u_p=0.69$	1.6	$U_p=4.61$	2.5	15.8
		$u_t=0.93$		$U_t=4.11$		
	P=40	$u_p=1.88$	4.1	$U_p=6.13$	3.7	32.2
		$u_t=2.24$		$U_t=6.23$		

t_d is the shock duration; u_p and u_t are the particle velocity of impactor and target respectively; U_p and U_t are the velocity of shock wave when propagating through the impactor and target, respectively.

第二章 嫦娥五号月壤样品中玻璃珠的研究及撞击过程对月表氧逸度改造的启示

2.1 引言

目前科学界主流的观点认为月球是大碰撞起源成因 (Canup and Asphaug, 2001; Čuk and Stewart, 2012; Lock et al., 2018; Hosono et al., 2019)。从化学组成上看, 月球整体是贫挥发分的, 除了含有比地球稍高的FeO之外, 其整体组成类似地球地幔 (Taylor and Wieczorek, 2014; Melosh, 2014)。月球的金属核质量占比约为月球总质量的1.3%, 而地球的金属核约占地球总质量的32.5% (Dziewonski and Anderson., 1981; Weber et al., 2001), 也就是说, 月球含有较高的氧/金属元素比, 而地球具有较低的氧/金属元素比值, 与之对应的猜想就是整体月幔应该比地幔要氧化, 或者如果月球核幔和地球核幔各自达到平衡的话, 地幔和月幔应该具有相近的氧逸度。以铁-方铁矿 (IW: Iron-Wustite) 作为氧逸度缓冲对来衡量的话, 二者氧逸度应该接近或者在IW左右 (Zhang et al., 2017)。然而, 通过对大量月球 (如月海玄武岩、撞击玻璃等) 和地球岩石样品的分析发现, 由这些样品分析反推的月幔氧逸度在IW-1左右 (Wadhwa, 2008), 这比地球上地幔的氧逸度低3到7个数量级 (地幔物质的平均氧逸度为FMQ \pm 2, FMQ为铁橄榄石-磁铁矿-石英缓冲对, 即fayalite-magnetite-quartz buffer) (Frost and McCammon, 2008)。

月球具有较还原的属性是“先天形成”还是后期过程造成的尚未清楚。一方面, 月球物质较地球物质更还原的性质可能是在月球形成时奠定的, 在形成月球的大碰撞过程中, 原始地球和一个还原的撞击体 (类似水星的物质组成) 碰撞 (Wade and Wood, 2016), 月球在原始地球和撞击体混合物组成的吸积盘中形成。然而这种解释对撞击方式、撞击体的质量和性质都有特定的要求, 比如月球的组成物质主要来自原始地球, 撞击体是类似水星 (~0.3% FeO) 的物质, 且其大小是原始地球质量的 10–20% 等 (Wade and Wood, 2016)。另一方面, 月球在形成之后的遭受过频繁的撞击 (Bottke and Norman, 2017; Stöffler, et al., 2006), 撞击事件是

非常高能的事件，在撞击的高温条件下硅酸盐发生熔融甚至蒸发（[Gillet and Goresy, 2013](#)），有可能对月球物质的氧化还原状态产生影响，比如硅酸盐高温蒸发实验表明，残余物往往比初始物质更还原（[De Maria et al., 1971](#); [Zhang et al., 2021](#)）。由于目前所获得的月球物质主要来自月球表层，它们是月表原生物质受撞击作用叠加改造过的产物，因此撞击作用对其氧逸度的影响需要考虑。金属铁颗粒在月球物质（如撞击玻璃以及集块岩）普遍存在，往往也被认为是月球物质相对还原的标志性物质。目前关于月球中金属铁颗粒的成因有多种解释，比如蒸气沉淀、太阳风的还原、二价铁元素的歧化反应等（[Basu, 2005](#); [Pieters and Noble, 2016](#)），目前这些模式都存在一定的争论。值得注意的是，在阿波罗样品的蒸发实验中，铁金属作为其中一种蒸发产物出现，其形成被认为与蒸发过程中氧元素的丢失有关（[De Maria et al., 1971](#)）。那么月球物质中的铁金属颗粒的形成是否与撞击过程氧的丢失有关？在月球样品中能否找到例证？撞击作用能在多大程度上改变月表物质的氧逸度？

在对一块嫦娥五号粉末光片（编号CE5C0800YJFM00101GP；图S1）研究的过程中，一些含铁金属颗粒的玻璃珠引起了我们的关注。这些玻璃珠是撞击成因，它们很好地记录了月表撞击过程中涉及的物理化学过程（如蒸发、凝聚等），同时它们的边缘和内部含有金属铁颗粒，对其进行研究可能有助于回答上述几个问题。本次研究中，我们选取了几颗撞击玻璃珠及其所含的铁金属进行了详细的岩相显微学和化学组成分析，一些玻璃珠呈现出边缘亏损铁元素以及富集Na和K元素的特点，即玻璃珠的边缘和中心形成了 Na_2O 、 K_2O 和 FeO 的成分梯度。 FeO 的成分梯度的存在同时也造成玻璃珠边缘和内部形成了氧逸度差，该氧逸度差可以被定量计算。此外，铁金属颗粒的部分特征（比如它们与硫化物紧密共生，且含有Ca-S-(O)包体等）与已报道嫦娥五号样品中歧化反应以及铁橄榄石分解产生的铁金属颗粒不同（[Li et al., 2022a](#); [Guo et al., 2022](#)），可能指示其不同的形成机制。综合玻璃珠、铁金属颗粒的岩相以及化学成分特征，我们提出撞击挥发的 $\text{K}(\pm\text{Na})$ 蒸气在冷凝过程中可能还原了部分的 FeO ，形成了观察到的撞击玻璃珠边缘的铁金属颗粒。从玻璃边缘和内部的氧逸度梯度推断，撞击的同时还导致了氧的丢失，玻璃珠内部一些极小的铁金属小球可能是氧丢失后形成的。

本次研究揭示了撞击过程在一定程度上会造成月表物质氧逸度的降低,为月球样品低氧逸度的形成提供了新的成因解释。

2.2 分析方法

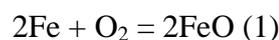
2.2.1 岩相观察和化学组成分析

玻璃珠及铁金属的岩相观察主要在中国科学院地球化学研究所型号为 FEI Scios 的双束(离子束-电子束)分析平台完成。工作电压为 20 kV,测试束流为 1.6 nA。矿物和玻璃的主量和次要元素测试是在 JXA-8230 型场发射电子探针上完成,加速为 25 kV,工作电流为 10 nA。大部分元素(Ca、P、S、Ti、Cr、Si、Al、Mg、Co、Ni、Fe 和 Mn)的测试时间和背景测量时间分别为 20 s 和 10 s。易挥发元素 K 和 Na 测量时间和背景时间分别为 10 s 和 5 s。玻璃珠的成分剖面数据见数据表 excel_1。玻璃珠的整体硅酸盐组成是用较大的束斑(10 μm)获得后取的平均值,测试过程中避开较大金属及富铁的外来碎屑。进行成分线分析时,富镁玻璃珠 A-3 和富铁玻璃珠 B-1 采用的束斑大小分别为 5 μm 和 1 μm。标样为天然样品,电子探针元素的平均检测限为~0.02 wt%。X 射元素(Si、Fe、Mg、Ca、Na、K、P 和 Ti,)线面扫描分析使用电子探针配置的波谱仪完成,工作电压和电流分别为 25 kV 和 20 nA。面扫描时每通道元素采集时间约 1.5 h,完成所有元素采集时间为 6 小时。

利用 FEI Scios 双束(FIB-SEM)平台制作超薄切片。超薄切片的分析是在 FEI Titan Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜上完成,工作电压为 200 kV。分析过程使用明场像模式(BF),高分辨模式(HR)、高角度环暗场像模式(HAADF)以及选取电子衍射成像模式(SAED)。化学成分分析是在 X-射线能谱仪上完成。

2.2.2 氧逸度计算

氧逸度(fO_2)的计算基于Fe-FeO(iron-wüstite, IW)缓冲对间的反应:



实际氧逸度相对 IW 缓冲对所代表的氧逸度差值表示为:

$$\Delta IW = 2 \log_{10} \left(\frac{a_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{a_{\text{Fe}}^{\text{metal}}} \right) \quad (2)$$

其中 $a_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ 是 FeO 在硅酸盐熔体的活度, $a_{\text{Fe}}^{\text{metal}}$ 是 Fe 在金属正宗的活度。当 FeO 和 Fe 都为纯态时, $a_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ 和 $a_{\text{Fe}}^{\text{metal}}$ 均为 1, 当 FeO 和 Fe 都非纯态时, 等式 (2) 可以用下式表示:

$$\Delta IW = 2 \log_{10} \left(\frac{\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}} X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\text{metal}} X_{\text{Fe}}^{\text{metal}}} \right) \quad (3)$$

其中 $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ 和 $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{metal}}$ 分别为 FeO 和金属 Fe 的活度系数。 $X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ 和 $X_{\text{Fe}}^{\text{metal}}$ 分别为 FeO 在硅酸盐中的摩尔分数以及 Fe 在金属中的摩尔分数。

FeO 在硅酸盐中的摩尔分数可以表示成:

$$X_{\text{FeO}}^{\text{sil}} = \frac{C_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{M_{\text{FeO}} X_{\text{total}}^{\text{sil}}} \quad (4)$$

因此, 等式 (3) 可以转变为等式 (5):

$$\Delta IW = 2 \log_{10} \left(\frac{\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\text{metal}} X_{\text{Fe}}^{\text{metal}} M_{\text{FeO}} X_{\text{total}}^{\text{sil}}} \right) + 2 \log_{10} (C_{\text{FeO}}^{\text{sil}}) \quad (5)$$

其中 M_{FeO} 是 FeO 的分子, $X_{\text{total}}^{\text{sil}}$ 硅酸盐中氧化物的总摩尔数, $C_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ 是 FeO 在硅酸盐中的质量分数。在计算中, 我们设定较小的浓度变化对活度系数的影响不大, 取 $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ 和 $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{metal}}$ 为常数。由于所测的铁金属含杂质元素较少, $X_{\text{Fe}}^{\text{metal}}$ 取常数, 故等式 (5) 右边的第一项为常数, 实际 $f\text{O}_2$ 相对 IW 缓冲对所代表的氧逸度差值主要取决于硅酸盐中 FeO 的含量。由于这里仅关注玻璃珠边缘和内部的相对氧逸度差异, 而非绝对的 $f\text{O}_2$ 值, 因此可以将系统初始的 $f\text{O}_2$ 设为 IW-1 (这个值的选取不影响最后计算结果), 比较符合对现今月球氧逸度的认识 (Wadhwa, 2008)。通过等式 (5), 可以计算体系任体积一点的氧逸度值。计算结果显示, 对富镁玻璃珠 A-3 来说, 其边缘的氧逸度比内部降低了 0.2 对数单位 ($\Delta IW-0.2$, 图 3d)。

由于玻璃珠任意体积点的 $f\text{O}_2$ 可以得到, 整个系统的 $f\text{O}_2 (A)$ 可以通过公式 (6) 计算得到:

$$A = \left(\int (\Delta IW)_i d \left(\frac{4\pi r_i^3}{3} \right) \right) / \frac{4\pi a^3}{3} = \int \frac{(\Delta IW)_i}{a^3} d(r_i^3) \quad (6)$$

$(\Delta IW)_i$ 是任意点 i 的 $f\text{O}_2$ 值 at point i, a 是玻璃珠的半径, r_i 是任意点 i 距离玻璃珠中心的距离。

2.2.3 扩散模拟计算

Na₂O 和 K₂O 在玻璃珠内的扩散可以通过下面球坐标中扩散方程的径向分量来描述：

$$\frac{\partial W_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 W_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial W_i}{\partial r} \right) \quad (7)$$

在等式（7）中， t 和 r 分别是时间（单位为秒）和径向距离（从玻璃珠中心到边缘的距离，单位为微米）。 W_i 和 D_i 分别是硅酸盐熔体中氧化物 i 的质量分数以及氧化物的扩散系数。为了简化， D_i 通常假设主要与温度相关，而非与氧化物浓度或者与所在球体半径相关。

以富镁玻璃珠 A-3 为例，其内部的金属铁量是由 FeO 扩散以及氧扩散共同决定，那么 FeO 的成分剖面受 FeO 扩散以及氧扩散控制（见讨论部分），那么 FeO 的扩散公式可以用等式（8）表示：

$$\frac{\partial W_{\text{FeO}}}{\partial t} = (D_{\text{FeO}} + D_{\text{O}}) \left(\frac{\partial^2 W_{\text{FeO}}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial W_{\text{FeO}}}{\partial r} \right) \quad (8)$$

W_{FeO} 、 D_{FeO} 和 D_{O} 分别为玻璃珠中 FeO 的质量分数、FeO 和氧在硅酸盐中的扩散系数。由于氧的扩散系数远大于 FeO，即 $D_{\text{O}} \gg D_{\text{FeO}}$ （图 S9），FeO 的扩散效应几乎可以忽略不计，因此对 FeO 成分起主导控制作用的是氧的扩散。

等式（7）和（8）可以转变为一维扩散公式，利用 FTCS（Forward Time Centered Space）有限差分法进行处理，这与 Newcombe 等（2014）中采用的扩散处理方式类似。

等式（7）和（8）的初始条件如下：

$$W_{\text{Na}_2\text{O}}|_{t=0} = W_{\text{Na}_2\text{O}}^0, 0 \leq r \leq a \quad (9)$$

$$W_{\text{K}_2\text{O}}|_{t=0} = W_{\text{K}_2\text{O}}^0, 0 \leq r \leq a \quad (10)$$

$$W_{\text{FeO}}|_{t=0} = W_{\text{FeO}}^0, 0 \leq r \leq a \quad (11)$$

a 代表玻璃珠的半径， $W_{\text{Na}_2\text{O}}^0$ 、 $W_{\text{K}_2\text{O}}^0$ 和 W_{FeO}^0 分别为玻璃珠中心 Na₂O、K₂O 和 FeO 的平均含量。

边界条件是假设玻璃珠边缘金属 K 和 Na 蒸气的通量是恒定的：

$$\frac{\partial W_{\text{Na}}}{\partial r} |_{r=a} = f_c \text{Na} \quad (12)$$

$$\frac{\partial W_K}{\partial r} \Big|_{r=a} = f_c K \quad (13)$$

$$W_{\text{FeO}} \Big|_{r=a} = f(f_c \text{Na}, f_c K, W_{\text{FeO}}^{j-1}) \quad (14)$$

$$\frac{\partial W_{\text{Na}}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial W_K}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial W_{\text{FeO}}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (17)$$

$f_c \text{Na}$ 和 $f_c K$ 分别为金属 Na 和 K 蒸气的通量, W_{FeO}^{j-1} 为前一个时间点边缘 FeO 的含量。由于金属 Na 和 K 蒸气被 FeO 氧化, 且 FeO 的扩散远比氧的要慢, 因此 FeO 的扩散可以忽略, 那么玻璃珠边缘 FeO 的含量是 $f_c \text{Na}$ 、 $f_c K$ 以及 W_{FeO}^{j-1} 的函数, 每一步的 FeO 含量都可以通过计算获得。由于本次研究中玻璃珠的热历史尚不清楚, 我们采用简单的一阶段线性冷却模型来进行计算, 这个模型涉及三个主要参数: 初始温度(富镁玻璃珠 A-3 为 1515 °C, 富铁玻璃珠 B-1 为 1400 °C)、恒定的冷却速率 (q) 和终止温度 (1200 °C)。

为了能够与观察玻璃珠的 Na_2O 、 K_2O 以及 FeO 的成分剖面拟合, 我们采用惩罚函数 (penalty function) 进行反演, 获取这三个自由参数 q 、 $f_c \text{Na}$ 以及 $f_c K$ 的值。选取的惩罚函数公式为:

$$g(q, f_c \text{Na}, f_c K) = \sum_{i=1}^n ((W_{i, \text{Na}_2\text{O}}^{\text{fit}} - W_{i, \text{Na}_2\text{O}}^{\text{obs}})^2 + (W_{i, \text{K}_2\text{O}}^{\text{fit}} - W_{i, \text{K}_2\text{O}}^{\text{obs}})^2) \quad (18)$$

g 代表惩罚函数, i 代表从玻璃珠从中心到边缘的位置。 $W_{i, \text{Na}_2\text{O}}^{\text{fit}}$ 、 $W_{i, \text{K}_2\text{O}}^{\text{fit}}$ 、 $W_{i, \text{Na}_2\text{O}}^{\text{obs}}$ 和 $W_{i, \text{K}_2\text{O}}^{\text{obs}}$ 分别是 Na_2O 和 K_2O 在位置 i 拟合的数据和实测的数据(下标 fit 代表拟合, obs 代表实测)。我们利用获得的冷却速率 q 、 $f_c \text{Na}$ 和 $f_c K$ 来模拟 FeO 成分剖面。如果拟合得不好, 那么改变初始温度, 不断迭代重复上述步骤, 直到得到一个满意的拟合结果。需要注意的是, 等式 (18) 并不用在 FeO 成分剖面的模拟, 指示针对 Na_2O 和 K_2O 。拟合结果可以提供界面处 FeO 的含量以及热历史参数 (如冷却速率 q) 才会用来进行 FeO 剖面的模拟。用来进行扩散模拟的数据点为数据表 excel_1 中标注为剖面 1 的数据。

2.3 结果

2.3.1 玻璃珠的主要特征

本研究的主要对象为三颗富镁玻璃珠（编号 A-1、A-2 和 A-3；图 1a-c）和一颗富铁玻璃珠（编号 B-1；图 1d-e），直径为 60 微米至 200 微米（图 1 和图 S2）。

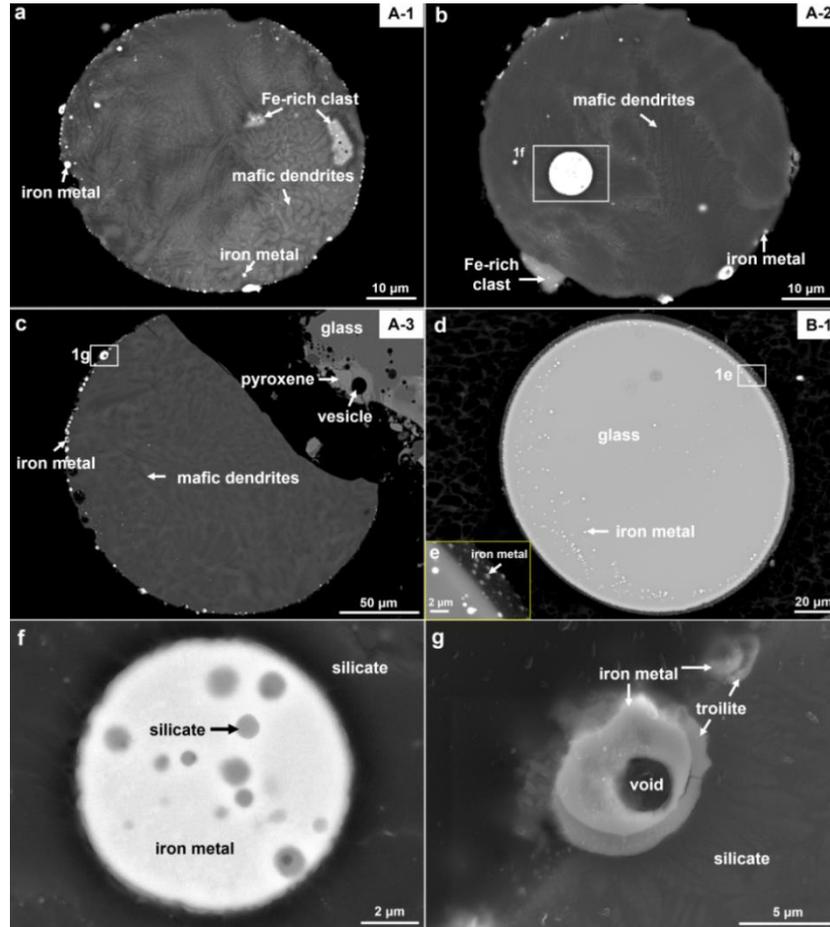


图 1. (a-d) 三颗富镁玻璃珠 (A-1、A-2、A-3) 以及一颗富铁玻璃珠 (B-1) 的背散射电子图像；(e) 富铁玻璃珠边缘铁金属颗粒的放大图；(f-g) 富镁玻璃珠 A-2 和 A-3 中金属的放大图。

一些化学成分明显区别于富镁玻璃珠主体成分的富铁碎屑 ($Mg\#=56$, $Mg\# = Mg * 100 / (Mg + Fe)$) 包裹在富镁玻璃珠 A-1 内部 (平均 $Mg\#=87$) (图 1a; 表 S1), 此外, 在富镁玻璃珠 A-2 (平均 $Mg\#=93$) 的边缘也附着类似的富铁碎屑物质 (图 1b)。富镁玻璃珠内部含有铁镁矿物雏晶, 而富铁玻璃珠比较干净, 除了含有一

些铁金属颗粒外，几乎都是由玻璃组成。铁金属小球分布在玻璃珠内部和玻璃珠边缘，粒径从几十纳米到几微米范围内变化（图 1），大部分小于 1 微米。在富镁玻璃珠 A-2 中，铁金属颗粒较大，约 8 微米，该铁金属颗粒内部还包有硅酸盐液滴（图 1f）。铁金属通常以单相存在，但部分铁金属和陨硫铁共生，形成核-壳结构，即铁金属作为核，陨硫铁作为壳（图 1g 和图 S2）。

2.3.2 玻璃珠的化学组成特点

三颗富镁玻璃珠具有高镁特征，体现在它们具有较高的 Mg# 及高的总 MgO 含量上（Mg#=84–93，MgO=23.8–26.8 wt%，表 S1 和 S2）。除了 FeO 含量（3.7–8.4 wt%）差异相对大些，三颗富镁玻璃珠之间的其它主要元素的含量差异较小（51.0–53.9 wt% SiO₂、6.0–6.9 wt% CaO、5.5–6.8 wt% Al₂O₃ 和 1.7–2.2 wt% TiO₂）。CIPW（Cross、Iddings、Pirsson 和 Washington 姓氏缩写）矿物模式含量计算显示其模式矿物为辉石（61–78 vol%）、斜长石（19–25 vol%）、橄榄石（2.0–12.2 vol%）及钛铁矿（2.1–5.7 vol%）（表 S2）。富铁玻璃珠化学组成为玄武质，CIPW 计算得到的模式矿物为 43.0 vol% 辉石、40.7 vol% 斜长石、9.7 vol% 橄榄石和 5.7 vol% 钛铁矿。

对这些玻璃珠的元素面分布扫描图分析发现，在玻璃珠的边缘明显地富集 K、Na、P 和 S 这些挥发性元素（图 S3）。电子探针测得的玻璃珠（A-3 和 B-1）成分剖面分析结果也显示玻璃珠的边缘富集挥发性元素的特征，尤其是 K₂O 和 Na₂O 的富集较为突出，此外，电子探针的测试结果还显示玻璃珠的边缘具有 FeO 亏损的特征（图 S3 和 S4；数据表 excel_1）。FeO 在玻璃珠边缘的亏损以及 K₂O 和 Na₂O 在边缘富集特征在三条不同方向的成分剖面（剖面 1、剖面 2 和剖面 3）分析中均有体现。在后续进行元素在玻璃珠内扩散模拟计算时主要采用了剖面 1 的数据点（数据表 excel_1）。

2.3.3 金属相的成分特点

本次研究中的铁金属颗粒含有 95.8–98.9 wt% Fe 以及 0.60–3.7 wt% Ni（表 S3），Co 的含量较低，接近或者低于电子探针以及透射电子显微镜能谱仪的检测

限。富镁玻璃珠 A-2 中铁金属测出 Si、Mg、Al 及 Ca 的信号，主要是其内部存在硅酸盐液滴的影响（图 1f）。玻璃珠 A-3 和 B-1 的金属成分是利用透射电镜能谱仪测试得到的。玻璃珠 A-3 与玻璃珠 A-2 的铁金属均含较低的 Ni，分别为~0.60 wt%和~0.66 wt% Ni。相比之下，富铁玻璃珠中的铁金属 Ni 含量要高些，平均值为 3.7 wt% Ni。与富镁玻璃珠铁金属铁共存的硫化物为陨硫铁（图 1g；图 S5 和 S6）。

2.3.4 Ca-S-(O-) 颗粒

我们从富镁玻璃珠 A-3 和富铁玻璃珠 B-1 的铁金属提取了超薄切片并利用透射电子显微镜进行了分析。富铁玻璃珠 B-1 的铁金属现象单一，内部比较干净。富镁玻璃珠 A-3 中铁金属和陨硫铁组成核壳结构，透射电子显微切片切穿了这种核壳结构。岩相观察结果显示，陨硫铁内部含有暗色和亮色两种包体，大小为几十纳米（图 2a、2b 和 2d）。经能谱仪分析可知亮色包体为铁金属单质，而暗色包体含有 Ca、S、Fe 和（或）O 元素（表 S4）。经过分析，由于暗色包体颗粒较小，检测到的 Fe 元素极可能来自周围的陨硫铁，并非它本身固有的元素。对暗色包体的透射电镜高分辨图像进行分析显示，在不同区域采集的高分辨图像所解析的晶面间距在误差范围内一致，推断该相为单一相（图 2c 和图 S7）。尽管该暗色包体中测到了氧元素，但其 O/S 比值并不支持其为一种硫酸盐，比如 CaSO_3 or CaSO_4 ，有些暗色包体中并没有检测到氧，因此氧可能也不是该相的固有化学元素。最大的可能是该相为硫化物，但含少量的氧或者不含氧。通过对 Ca-S-(O-) 相的高分辨图像分析，提取出三组主要的晶面间距信息：2.02–2.03 Å (d_1)、2.64–2.66 Å (d_2) 和 3.20–3.30 Å (d_3)（图 S7）。由 Ca 和 S 组成的矿物在自然界中并不多，我们将其与 CaS 相比较，发现该相中两组晶面间距与 NaCl-型（B1 型）的 CaS 的两个主要晶面 d_{220} (2.011 Å) 和 d_{111} (3.285 Å) 很接近 (Luo et al., 1994)。然而，暗色包体的两组晶面的夹角（即 d_1 与 d_3 夹角为 45° ）与 NaCl-型 CaS 不吻合 (35.2° ; Luo et al., 1994)。此外，该暗色包体与 CsCl-type 型 CaS (CaS 的高压结构) 的晶体结构不匹配。因此，在本文中，用“Ca-S-(O-) 相”来指代这类暗色包体。

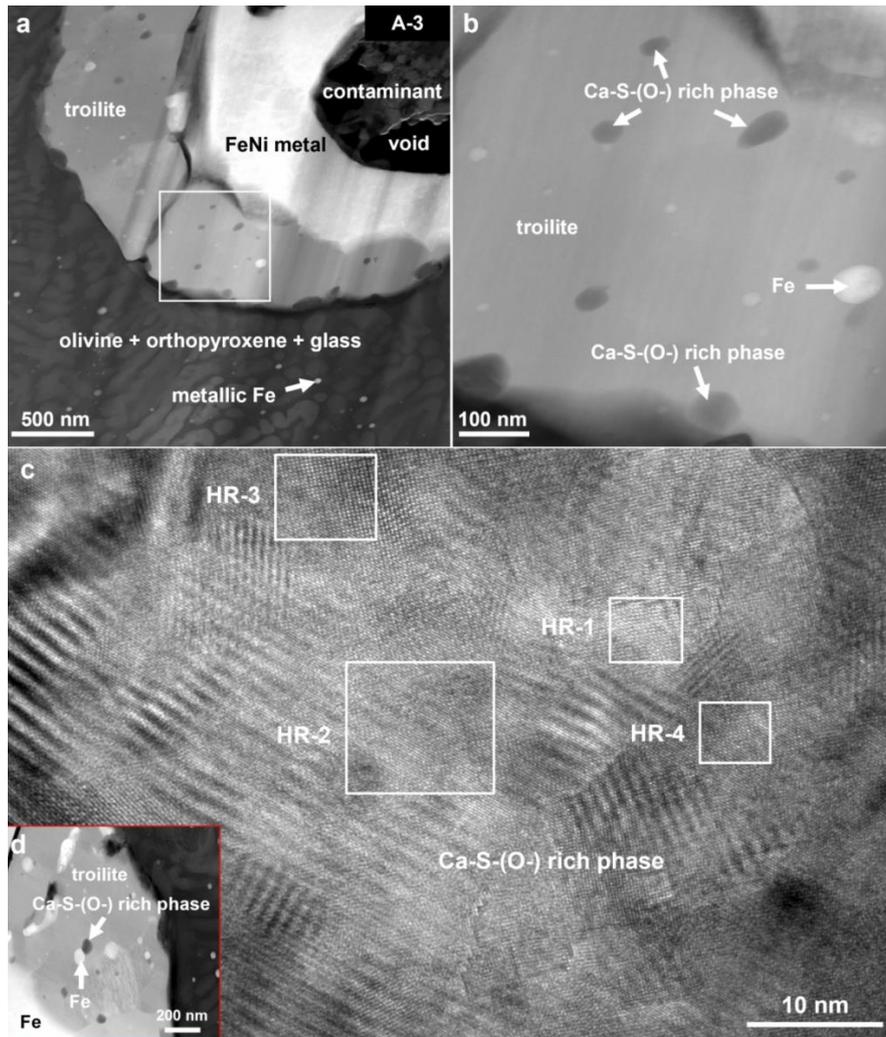


图 2. (a、b 和 d) 富镁玻璃珠 A-3 中金属铁和陨硫铁的 HAADF 图像，陨硫铁中暗色包体为 Ca-S-(O-) 颗粒；(c) Ca-S-(O-) 颗粒的高分辨图像。

2.3.5 扩散模拟结果

玻璃珠的边缘富集 K_2O 和 Na_2O 、亏损 FeO ，呈现由扩散控制的剖面特征（图 S3 和 S4）。针对这些扩散剖面，我们开展了扩散数值模拟工作。以富镁玻璃珠 A-3 为例，根据 alpha MELTS 估计的该成分玻璃珠的液相线温度为 $1515\text{ }^{\circ}C$ ，扩散模拟的终止温度为 $1200\text{ }^{\circ}C$ 。假设 K_2O 和 Na_2O 是以一定的速率从边缘扩散至玻璃珠内部，数值模拟显示 K_2O 和 Na_2O 剖面遵循菲克第一定律 (Fick Diffusion Law)，计算得到富镁玻璃珠 A-3 的固化速率为 $132\text{ }^{\circ}C/s$ ，固化时间为 2.38 s （图 3a 和 3b）。 K_2O 和 Na_2O 在硅酸盐中的扩散速率比 FeO 要快很多 (Guo and Zhang, 2018,a,b, 2020)，通过计算得到总的 FeO 通量为 $6.19 \times 10^{-11}\text{ mol}$ ，约为 K_2O 和 Na_2O

通量总和 4.86×10^{-10} mol 的~13%。计算结果富镁玻璃珠边缘的氧逸度比内部降低了~0.2 对数单位 ($\Delta IW \sim 0.2$, 图 3d)。当采用冷却速率 $132 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 及固化时间为 2.38 s 时, 模拟得到 FeO 的浓度剖面如图 3c 的黑色曲线所示, 这与实际测得的 FeO 成分剖面不同 (图 3c 的蓝色圆圈), 说明目前观察到的 FeO 的成分剖面不仅仅是 FeO 的扩散引起, 考虑到玻璃珠边缘和内部存在氧逸度梯度, 即氧的分压存在差异, 我们考虑了氧的扩散 (具体解释见讨论部分)。将氧的扩散考虑进去, 可以拟合得到与观测相符的 FeO 成分剖面 (图 3c 的红色曲线)。根据氧逸度的改变量, 得到总的氧通量为 1.22×10^{-9} mol, 这个量相当于总 FeO 通量的 20 倍 (6.19×10^{-11} mol), 这与氧在硅酸盐中扩散速率接近 FeO 的 20 倍相一致 (Guo et al., 2018; Wendlandt, 1991)。

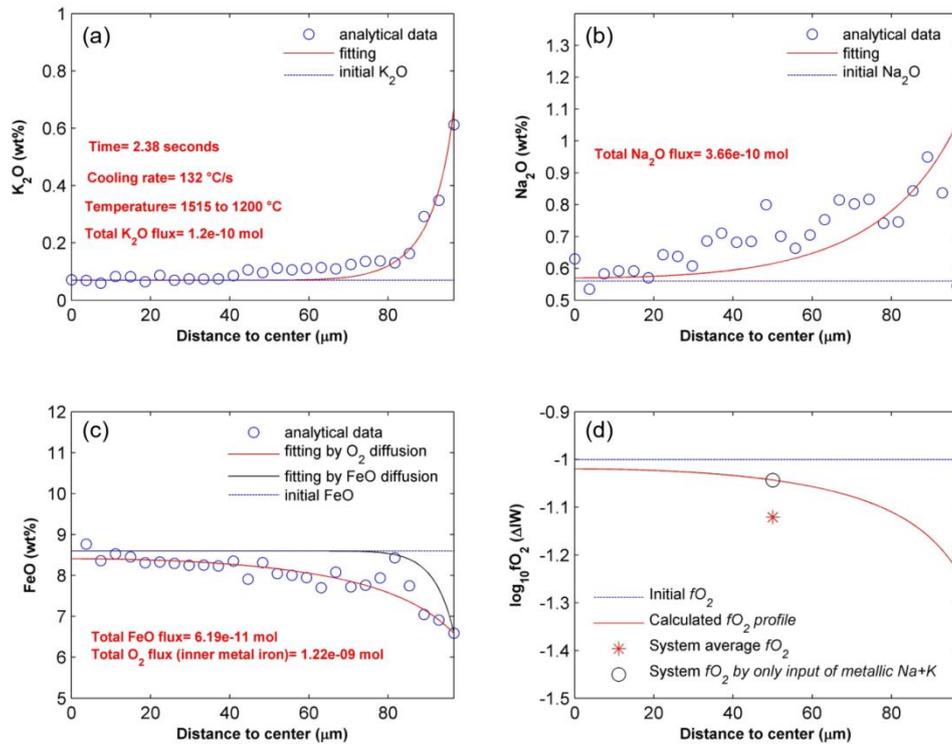


图 3. (a–c) 分别为富镁玻璃珠 A-3 中的 K₂O、Na₂O 和 FeO 数据点 (蓝色圆圈) 以及扩散拟合的曲线 (红色和黑色曲线) 氧化物初始条件浓度用水平蓝色线表示。图 c 中黑色曲线代表仅有 FeO 扩散引起的成分剖面特征; 红色曲线表示叠加了氧的扩散后的剖面特征。图 d 中为富镁玻璃珠 A-3 计算得到的体系氧逸度剖面。雪花标志代表了该位置点上体系的氧逸度, 空心代表由仅金属 Na 和 K 输入体系后造成的氧逸度情况。

我们同时对富铁玻璃珠 B-1 也进行了扩散模拟计算（图 S8），模拟结果显示富铁玻璃珠 B-1 的冷却速率为 60.1 °C/s，固化时间为 3.33 s（图 S8a）。总的氧通量为 7.6×10^{-10} mol，大约为 FeO 通量（ 4.7×10^{-11} mol）的 16 倍，这与氧的扩散速率比 FeO 速率较快一致（图 S9）。K₂O 和 Na₂O 通量总和为 5.0×10^{-10} mol。玻璃珠边缘的氧逸度较内部降低 $\Delta IW = 0.05$ （图 S8d）。

2.4 讨论

2.4.1 玻璃珠及铁金属颗粒的成因

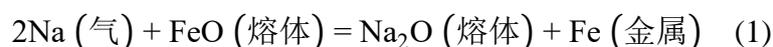
目前，已有科研团队对嫦娥五号上百颗玻璃珠进行了研究，尚未从中识别出火山成因的玻璃珠（Yang et al., 2022; Long et al., 2022）。本次研究中的富铁玻璃珠 B-1 的成分落在嫦娥五号中钛玄武岩玻璃的范围（Yang et al., 2022），同时也与嫦娥五号月壤平均成分相似（Zong et al., 2022; Li et al., 2022b），表明这颗玻璃珠是通过嫦娥五号采样区的玄武岩或者月壤撞击熔融形成。富镁玻璃珠中 A-1 含有一些富铁的碎屑，加上富镁玻璃珠 A-2 中的一些铁金属颗粒含有硅酸盐液滴，这些现象均与火山成因玻璃的鉴别条件不符（Delano et al., 1986）。尽管富镁玻璃珠 A-3 缺乏典型的撞击成因玻璃珠所具有的一些诊断性特征，但其化学组与 A-1 和 A-2 两个玻璃珠高度相似，表明这三颗玻璃珠具有相似的撞击成因，且撞击前母体物质组成类似。

不同于蒸气沉积、太阳风还原、Fe²⁺歧化反应形成的铁金属，这些过程形成的铁金属颗粒往往粒径较小（几纳米到几十纳米），而且相对而言成分较纯，沉淀成因的铁金属还主要分布在矿物颗粒最表层几百纳米范围（McKay et al., 1970; Carter and McKay, 1972; Housley et al., 1973; Pieters and Noble, 2016; Guo et al., 2022; Li et al., 2022a; Xian et al., 2023;），本次研究中的铁金属颗粒粒径较大，最大达到 8 微米，且金属颗粒的 Ni 含量高达 4.2 wt%，因此不太可能形成于以上提到的几种机制。此外，有学者提出具有较高 Ni/Co 比值（如高于 20）的铁金属来自于球粒陨石撞击体或者铁陨石中的金属（Day et al., 2020）。本次研究中的铁金属 Co 的含量低于仪器检测限，因此不能获得它们的 Ni/Co 比值。尽管如此，仅仅根据金属的 Ni/Co 比值或者高的 Ni 含量来判断其为撞击体来源是具有很大

不确定性的，这个判别标准成立的前提是铁金属中测得的 Ni/Co 比值保存了它们当时撞击熔融前的比值。然而对经过一次或多次熔融的铁金属而言，熔融过程本身会对 Ni/Co 比值有影响，这是根据 Ni、Co 在不同条件下，它们在金属和硅酸盐中的分配系数不同所决定 (Misra and Taylor, 1975)。此外，如果铁金属是来源于撞击体，很难合理解释我们在里面观察到的铁金属与富 Ca-S-(O-) 颗粒共存的现象。然而，我们并不能完全排除部分铁金属颗粒来自撞击体的可能性。

铁金属颗粒也可能有其他的形成机制，不一定需要撞击体金属的参与。值得注意的是，玻璃珠的边缘富集 K_2O 和 Na_2O 、亏损 FeO ，并且这些元素的分布特征与边缘出现铁金属颗粒存在紧密的空间联系，这是巧合还是彼此间存在一定的成因关联呢？下文就它们间可能的联系进行了探究。作为硅酸盐中主要的易挥发性元素，K 和 Na 在撞击或者火山活动的高温条件下挥发 (Kurat and Keil, 1972; Su et al., 2023)，并且有研究表明 K 和 Na 能够以单质态的形式存在于蒸气中 (De Maria et al., 1971; Blander et al., 1970; Cassidy and Hapke, 1975; Liu et al., 2022; Ma et al., 2019)。在撞击或者火山喷发时，这些 K 和 Na 元素的蒸气“笼罩”了穿行其中的硅酸盐液滴 (Kurat and Keil, 1972; Su et al., 2023)，并作为一种“还原介质”诱发硅酸盐熔体中的 Fe^{2+} 发生还原，形成了现在玻璃珠表面相对粗粒的铁金属颗粒，具体形成过程见图 4。

在撞击玻璃珠表面可能发生的反应为：



以富镁玻璃珠 A-3 为例，扩散模拟结果显示 FeO 、 K_2O 和 Na_2O 通量分别为 $6.19 \times 10^{-11} \text{ mol}$ 、 $1.20 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 和 $3.66 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，其中 FeO 的通量 K_2O 和 Na_2O 通量总和的 13%，表明通过以上反应，产生了过量的 Na_2O 和 K_2O ，并且造成了边缘亏损 FeO 。从质量平衡的角度， FeO 的亏损与铁金属的析出直接相关。为了简化，假设上述两个反应的反应速率比 Na 和 K 在硅酸盐中的扩散要快很多，那么所有沉积的 K 和 Na 蒸气均在边缘被 FeO 氧化为 K_2O 和 Na_2O 。由于边缘的 Na_2O 和 K_2O 的浓度在玻璃珠边缘较高，中心浓度较低，成分浓度梯

度的存在引起 Na_2O 和 K_2O 向内扩散发生，而 FeO 向外扩散以“弥补”内外之间的浓度差。

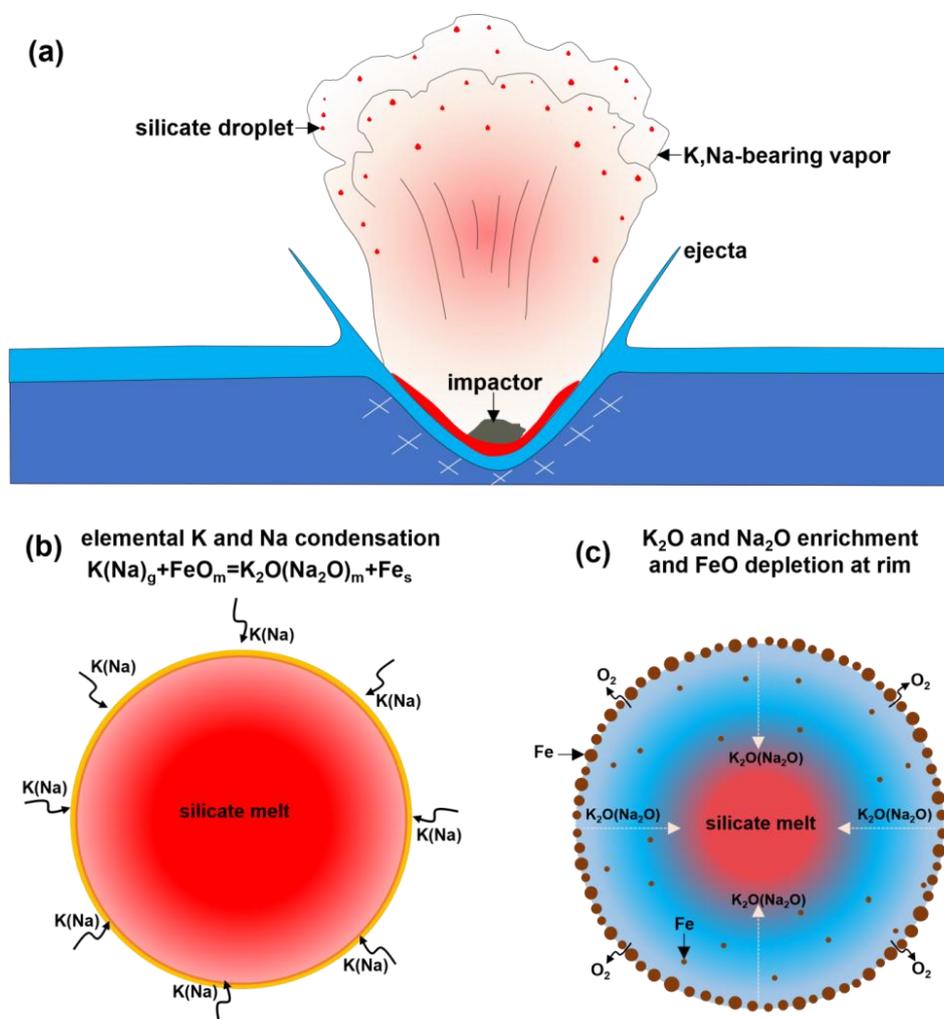


图 4. 撞击事件中铁金属颗粒的形成过程以及氧扩散的示意图（不按比例绘制）。图 a: 撞击体与月表相撞，导致表面硅酸盐发生熔融和蒸发，易挥发的元素，如 K 和 Na, 优先蒸发，进入气相中形成瞬时的富 K 和 Na 的蒸气云。图 b: 富 K 和 Na 的蒸气云“笼罩在”硅酸盐液滴周围，冷凝沉降在玻璃珠的表面，并向玻璃珠内部扩散，与硅酸盐液滴发生反应 $2\text{Na/K}(\text{气相}) + \text{FeO}(\text{熔体}) = \text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O}(\text{熔体}) + \text{Fe}(\text{金属})$ ，反应的产物之一为边缘铁金属。图 c: 随着铁还原反应向玻璃珠内进行， FeO 和氧逸度梯度（边缘氧浓低）形成，为补偿这梯度，氧元素从硅酸盐内部向外扩散，但未能有效氧化已经边缘形成的铁金属，从而逃逸出来。玻璃珠内部较小的铁金属在氧发生迁移后形成。

在一些玻璃珠中铁金属和陨硫铁共生（图 2），硫化物的出现取决于熔体中硫的饱和度，而这主要受硅酸盐中 FeO 的含量控制。例如，在 1200 °C 条件下，当玄武质熔体中 FeO 的含量从 5 wt% 升高至 20 wt%，硫的最大溶解量从~500 ppm 提升至~2000 ppm (Haughton et al., 1974)。因此，在富镁玻璃珠 A-3 出现了硫化物，很可能是因为 FeO 的含量较低(~8.4 wt%)，因此硫的溶解度也比较低，导致硫化物析出。相反，由于富铁的玻璃珠 B-1 具有较高的 FeO 含量(20.5 wt%)，同时也意味着具有较高的硫溶解度，因此没有硫化物析出。

2.4.2 氧逸度的改变与氧的扩散

FeO 在玻璃珠边缘的亏损意味着玻璃珠内外存在 FeO 的成分梯度，由于氧逸度受 FeO 含量影响，因此 FeO 梯度同时也形成了氧逸度的梯度。以富镁玻璃珠 A-3 为例，在边缘的氧逸度相对内部降了~ $\Delta IW-0.2$ 单位（图 3d）。在玻璃珠边缘观察到的 Ca-S-(O-) 颗粒也指示了局部还原的环境，实验表明 Ca 通常为亲石元素，只有在比较还原的条件下（至少低于 $IW-2$ ）才变得亲硫，形成钙的硫化物相 (Anzures et al., 2020)，而且 CaS（陨硫钙石）往往出现比较还原的陨石类型，比如顽辉石球粒和无球粒陨石中，它们形成的氧逸度在 $IW-5$ 左右 (Wadhwa, 2008; Casanova et al., 1993)。

前面提到，FeO、Na₂O 和 K₂O 在玻璃边缘和中心存在化学梯度，造成 Na₂O 和 K₂O 向内扩散，FeO 向外扩散，然而在分析 Na₂O 和 FeO 扩散长度时，发现 FeO 和 Na₂O 的扩散长度相当（图 3b 和 c；图 S8b 和 d），这与实验测定的相同温度下 FeO 在玄武质熔体中的扩散速率几乎比 Na₂O 慢一个数量级不像符合 (Guo and Zhang, 2018a,b)，换言之，FeO 的扩散剖面理论上要比 Na₂O 短得多。因此，要考虑是什么其他机制造成 FeO 具有较长的扩散长度。

地质体系内，氧逸度的本质是代表氧气的化学势，并非氧气分子的量，即较低氧逸度并不必然意味着体系中存在较少自由的氧气分子，但在本次研究中，FeO 的梯度与氧逸度梯度存在耦合，且在玻璃珠边缘的硫化物中确实检测到氧的信号，因此需要考虑氧的丢失来解释氧逸度的变化，同时也是解释 FeO 成分剖面的特点。由于氧在硅酸盐熔体中的扩散速率比 FeO 高一个数量级 (Guo and

Zhang, 2020; Wendlandt, 1991; 图 S9), 我们提出氧的扩散可能是影响氧逸度梯度以及 FeO 成分剖面形态的主要原因。随着氧扩散至边缘, 它是有可能将 K 和 Na 蒸气还原的铁金属颗粒再次氧化, 然而这个似乎没有在本次研究中观察到。这可能与金属氧化的效率有关。在实验中显示, 金属铁的氧化比金属从硅酸盐中还原的速率要低四倍 (Dingwell and Virgo, 1987), 这与我们观察到富镁玻璃珠 A-3 边缘的铁金属小球较粗 (微米级), 而内部铁金属小球粒径较小一致, 因为晶体生长过程中成核和粗化 (Ostwald ripening, 奥斯瓦尔德熟化) 通常是非常快的过程 (Dingwell and Virgo, 1987; Ertel et al., 2008)。此外, 在 Ca-S-(O-) 颗粒中的氧元素暗示了来自于硅酸盐熔体的氧有把金属熔体氧化的可能性, 但没有足够长的时间来实现。这些氧不能有效地氧化结晶的铁金属颗粒, 而是从玻璃珠边缘逃逸出去了。关于铁金属颗粒的形成以及氧扩散的卡通模型可参考图 4。

在玻璃珠中沉积的总铁金属的额量可以用总氧的通量衡量, 根据计算结果, 总氧的通量是总 FeO 通量的 20 倍 (图 3), 表明在反应过程中氧从硅酸盐中的抽取效率是非常高的。撞击的高温条件下, 硅酸盐中一部分的氧原子超过月球的逃逸速度后, 会离开月表 (i.e. > 2.4 km/s, Cassidy and Hapke, 1975), 受此启发, 硅酸盐物质中的丢失有可能对月表物质的氧逸度产生影响。尽管在本次研究中富镁玻璃珠 A-3 记录的氧逸度降低值仅有 $\Delta IW-0.2$, 这个数值并不是高, 但如果考虑时间因素, 四十几亿年来的撞击事件叠加的效应有可能造成月表物质越来越还原, 目前这个时间点测得的月球样品氧逸度可能是改造之后的数值, 月球形成之初物质的氧逸度也许并不那么还原。然而, 不可否认的是, 这个推论有较大的假设成分, 需要开展更多的工作来验证这种说法。

参考文献

- Anzures, B. A. et al. Effect of sulfur speciation on chemical and physical properties of very reduced mercurian melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **286**, 1–18 (2020).
- Basu, A. Nanophase Fe⁰ in lunar soils. *J. Earth Syst. Sci.* **114**, 375–380 (2005). Canup, R.M. & Asphaug, E. Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature* **412**, 708–712 (2001).
- Blander, M., Keil, K., Nelson, L. S. & Skaggs, S. R. Heating of basalts with a carbon dioxide laser. *Science* **170**, 435–438 (1970).
- Botke, W. F. & Norman, M. D. The late heavy bombardment. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **45**, 619–647 (2017).
- Carter, J. L. & McKay, D. S. Metallic mounds produced by reduction of material of simulated lunar composition and implications on the origin of metallic mounds on lunar glasses. In *Proceedings of Lunar Science Conference* **3**, 953–970 (1972).
- Cassidy, W. & Hapke, B. Effects of darkening processes on surfaces of airless bodies. *Icarus* **25**, 371–383 (1975).
- Casanova, I., Keil, K. & Newsom, H. E. Composition of metal in aubrites: Constraints on core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 675–682 (1993).
- Ćuk, M. & Stewart, S. T. Making the Moon from a fast-spinning Earth: A giant impact followed by resonant despinning. *Science* **338**, 1047–1052 (2012).
- Day, J. M. Metal grains in lunar rocks as indicators of igneous and impact processes. *Meteoritics & Planetary Science* **55**, 1793–1807 (2020).
- De Maria, G., Balducci, G., Guido, M. & Piacente, V. Mass spectrometric investigation of the vaporization process of Apollo 12 lunar samples. In *Proceedings of Lunar Science Conference* **2**, 1367–1380 (1971).
- Delano, J. W. Pristine lunar glasses: Criteria, data, and implications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **91**, 201–213 (1986).
- Dingwell, D. B. & Virgo, D. The effect of oxidation state on the viscosity of melts in the system Na₂O-FeO-Fe₂O₃-SiO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 195–205 (1987).

- Dziewonski, A. M. & Anderson, D. L. Preliminary reference Earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **25**, 297–356 (1981).
- Ertel, W., Dingwell, D. B. & Sylvester, P. J. Siderophile elements in silicate melts — A review of the mechanically assisted equilibration technique and the nanonugget issue. *Chemical Geology* **248**, 119–139 (2008).
- Frost, D. J. & McCammon, C. A. The Redox State of Earth's Mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **36**, 389–420 (2008).
- Gillet, P. & Goresy, A. E. Shock events in the solar system: the message from minerals in terrestrial planets and asteroids. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **41**, 257–285 (2013).
- Guo, C. & Zhang, Y. Multicomponent diffusion in basaltic melts at 1350 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **228**, 190–204 (2018a).
- Guo, C. & Zhang, Y. Multicomponent diffusion in a basaltic melt: Temperature dependence. *Chemical Geology* **549**, 119700 (2018b).
- Guo, C. & Zhang, Y. Multicomponent diffusion in a basaltic melt: Temperature dependence. *Chemical Geology* **549**, 119700 (2020).
- Guo, Z. et al. Sub-microscopic magnetite and metallic iron particles formed by eutectic reaction in Chang'E-5 lunar soil. *Nature Communications* **13**, 1–7 (2022).
- Guo, Z. et al. Nanophase Iron Particles Derived From Fayalitic Olivine Decomposition in Chang'E-5 Lunar Soil: Implications for Thermal Effects During Impacts. *Geophysical Research Letters* **49**, e2021GL097323 (2022).
- Haughton, D. R., Roeder, P. L. & Skinner, B. J. Solubility of sulfur in mafic magmas. *Economic Geology* **69**, 451–467 (1974).
- Hosono, N., Karato, S-i., Makino, J. & Saitoh, T. R. Terrestrial magma ocean origin of the Moon. *Nature Geoscience* **12**, 418–423 (2019).
- Housley, R. M., Grant, R. W. & Paton, N. Origin and characteristics of excess Fe metal in lunar glass welded aggregates. In *Proceedings of Lunar Science Conference* **4**, 2737–2749 (1973).

- Kurat, G. & Keil, K. Effects of vaporization and condensation on Apollo 11 glass spherules: implications for cooling rates. *Earth and Planetary Science Letters* **14**, 7–13 (1972).
- Li, C. et al. Impact-driven disproportionation origin of nanophase iron particles in Chang'e-5 lunar soil sample. *Nature Astronomy* **10**, 1156–1162(2022a).
- Li, C. et al. Characteristics of the lunar samples returned by the Chang'E-5 mission. *National Science Review* **9**, nwab188 (2022b).
- Lock, S. J. et al. The origin of the Moon within a terrestrial synestia. *Journal of Geophysical Research: Planets* **123**, 910–951 (2018).
- Liu, Y. & Ma, C. Direct evidence of volcanic outgassing of Na and K on the Moon from Apollo orange beads. *Icarus* **382**, 115044 (2022).
- Liu, X. et al. Sulfur isotopic fractionation of the youngest Chang'e-5 basalts Constraints on the magma degassing and geochemical features of the mantle source. *Geophysical Research Letters* e2022GL099922 (2022).
- Long, T. et al. Constraining the formation and transport of lunar impact glasses using the ages and chemical compositions of Chang'e-5 glass beads. *Science Advances* **8**, eabq2542 (2022).
- Luo, H., Greene, R. G., Ghandehari, K., Li, T. & Ruoff, A. L. Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure. *Physical Review B* **50**, 16232–16237 (1994).
- Ma, C. & Liu, Y. Discovery of a zinc-rich mineral on the surface of lunar orange pyroclastic beads. *American Mineralogist* **104**, 447–452 (2019)
- McKay, D. S., Greenwood, W. R. & Morrison D. A. Origin of small lunar particles and breccia from the Apollo 11 site. In *Proceedings of Lunar Science Conference* **1**, 673–694 (1970).
- Melosh, H. J. New approaches to the Moon's isotopic crisis. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Science* **372**, 20130168 (2014).
- Misra, K. & Taylor, L. Characteristics of metal particles in Apollo 16 rocks. In *Proceedings of Lunar Science Conference* **6**, 615–639 (1975).
- Newcombe, M. E. et al. Chemical zonation in olivine-hosted melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **168**, 1–26 (2014).

- Pieters, C. M. & Noble, S. K. Space weathering on airless bodies. *Journal of Geophysical Research: Planets* **121**, 1865–1884 (2016).
- Stöffler, D. et al. Cratering history and lunar chronology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **60**, 519–596 (2006).
- Su, X., Zhang, Y., Liu, Y. & Holder, R. M. Outgassing and in-gassing of Na, K and Cu in lunar 74220 orange glass beads. *Earth and Planetary Science Letters* **602**, 117924 (2023).
- Taylor, G. J. & Wieczorek, M. A. Lunar bulk chemical composition: a post-Gravity Recovery and Interior Laboratory reassessment. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Science* **372**, 20130242 (2014).
- Wade, J. & Wood, B. J. The oxidation state and mass of the Moon-forming impactor. *Earth and Planetary Science Letters* **442**, 186–193 (2016).
- Wadhwa, M. Redox conditions on small bodies, the Moon and Mars. *Rev. Mineral. Geochem.* **68**, 493–510 (2008).
- Weber, R. C., Lin, P. Y., Garnero, E. J., Williams, Q. & Lognonné P. Seismic Detection of the Lunar Core. *Science* **331**, 309–312 (2011).
- Wendlandt, R. F. Oxygen diffusion in basalt and andesite melts - experimental results and discussion of chemical versus tracer diffusion. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **108**, 463–471 (1991).
- Xian, H. et al. Ubiquitous and progressively increasing ferric iron content on the lunar surfaces revealed by the Chang'e-5 sample. *Nature Astronomy* **7**, 280–286 (2023).
- Yang, W. et al. Geochemistry of impact glasses in the Chang'e-5 regolith: Constraints on impact melting and the petrogenesis of local basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **335**, 183–196 (2022).
- Zhang, Y. Why is the Whole Moon More Oxidized Than the Whole Earth, But the Lunar Mantle is More Reduced Than Earth's Upper Mantle? In *Proceedings of Lunar Science Conference* Abstract No. 1964, 1499 (2017).
- Zhang, Z. J. et al. Loss and isotopic fractionation of alkali elements during diffusion-limited evaporation from molten silicate: Theory and experiments. *ACS Earth and Space Chemistry* **5**, 755–784 (2021).

Zong, K, et al. Bulk compositions of the Chang'E-5 lunar soil: Insights into chemical homogeneity, exotic addition, and origin of landing site basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **335**, 284–296 (2022).

补充图片:

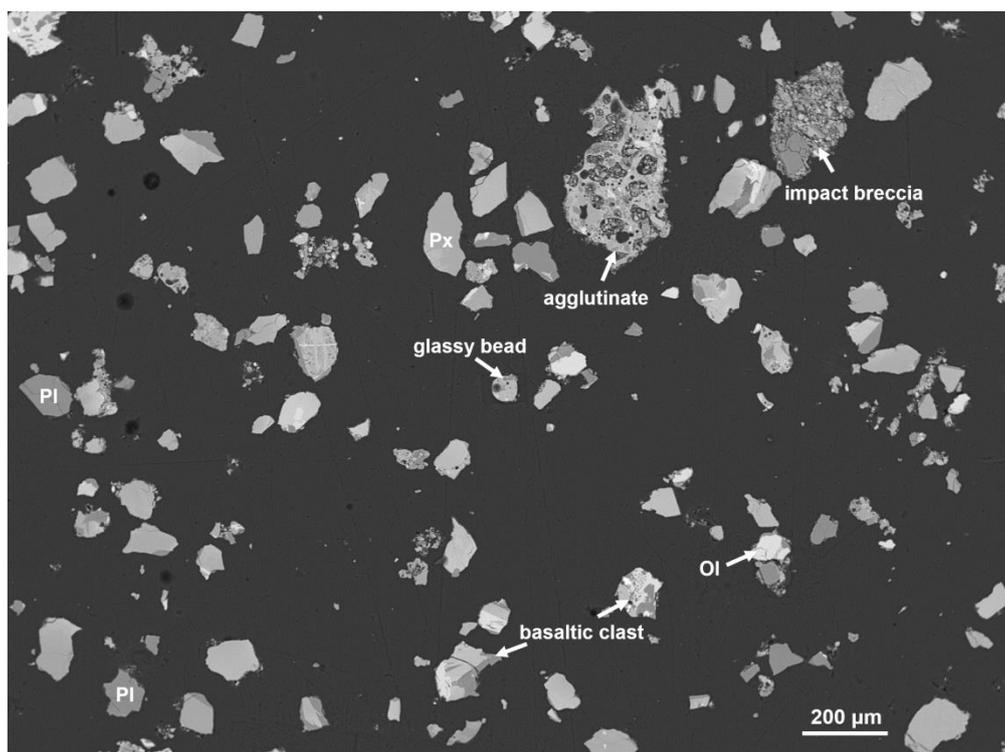


图 S1. 嫦娥五号 CE5C0800YJFM00101GP 中代表性区域的背散射电子图像。Px:辉石; Ol: 橄榄石; Pl: 长石。

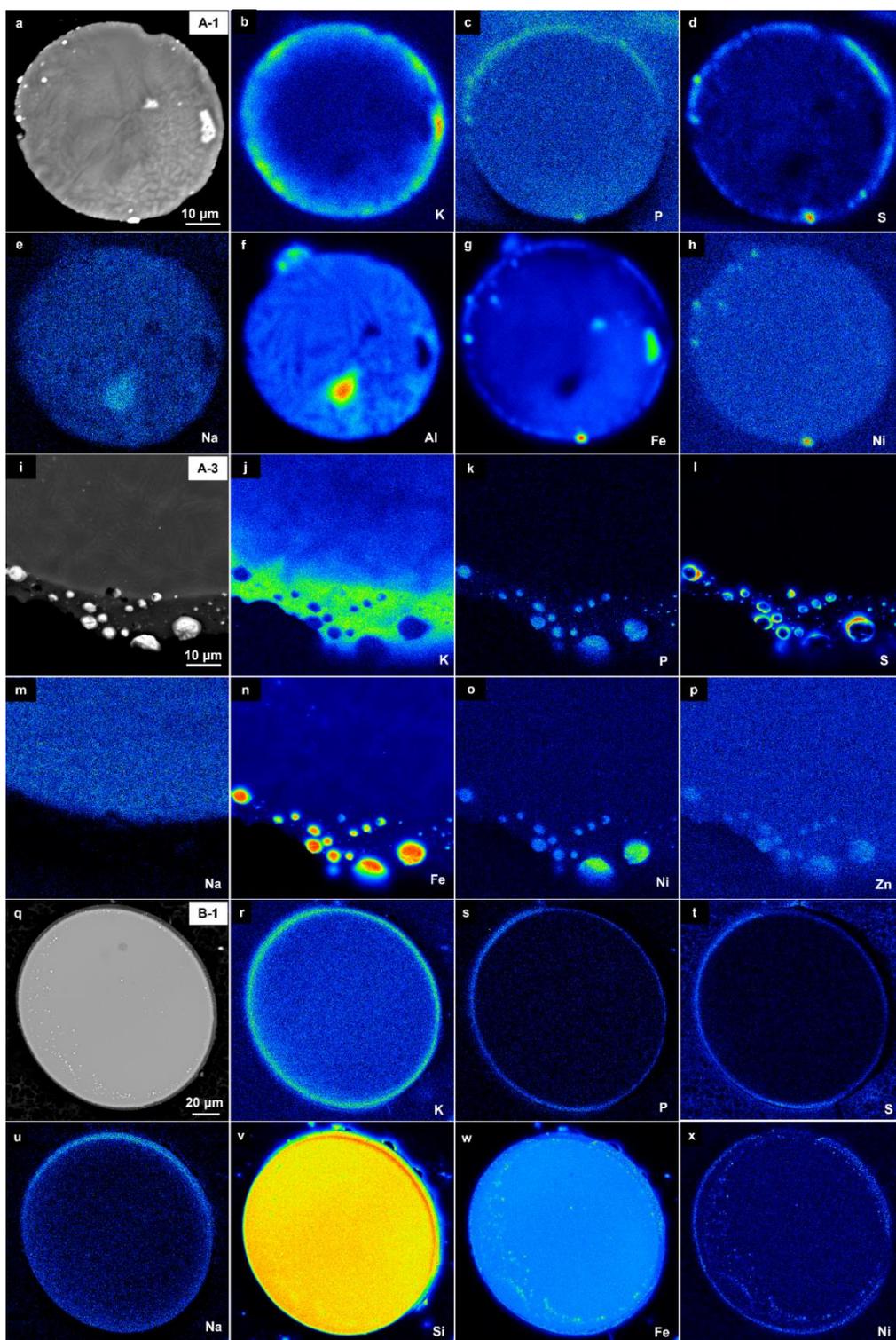


图 S2. 玻璃珠的 X-射线元素面分布图。颜色色调越暖（红），代表元素含量越高。

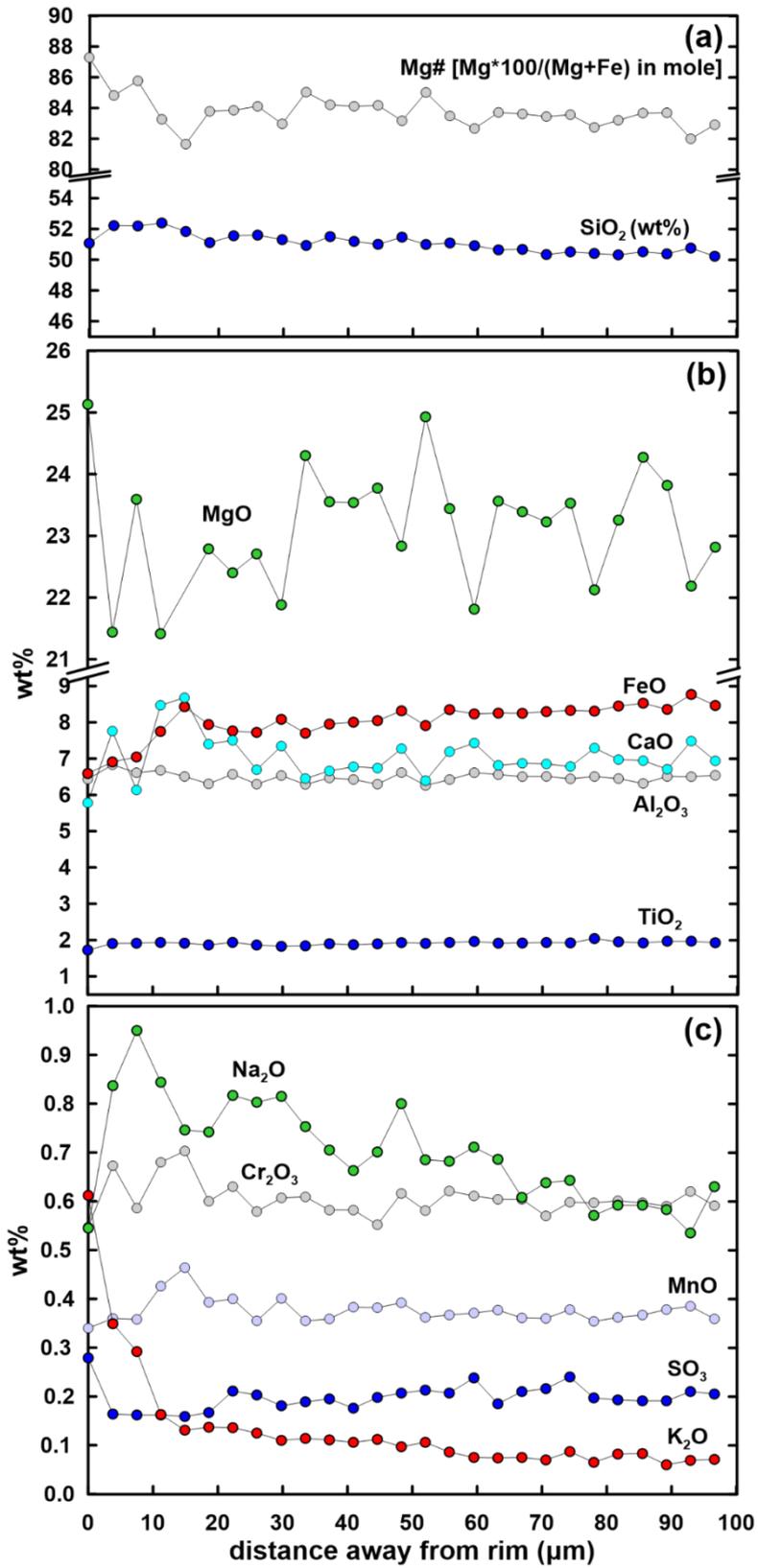


图 S3. 富镁玻璃珠 A-3 的成分剖面 (SiO₂、MgO、FeO、CaO、Al₂O₃、TiO₂、Na₂O、K₂O、Cr₂O₃、MnO 和 SO₃)。

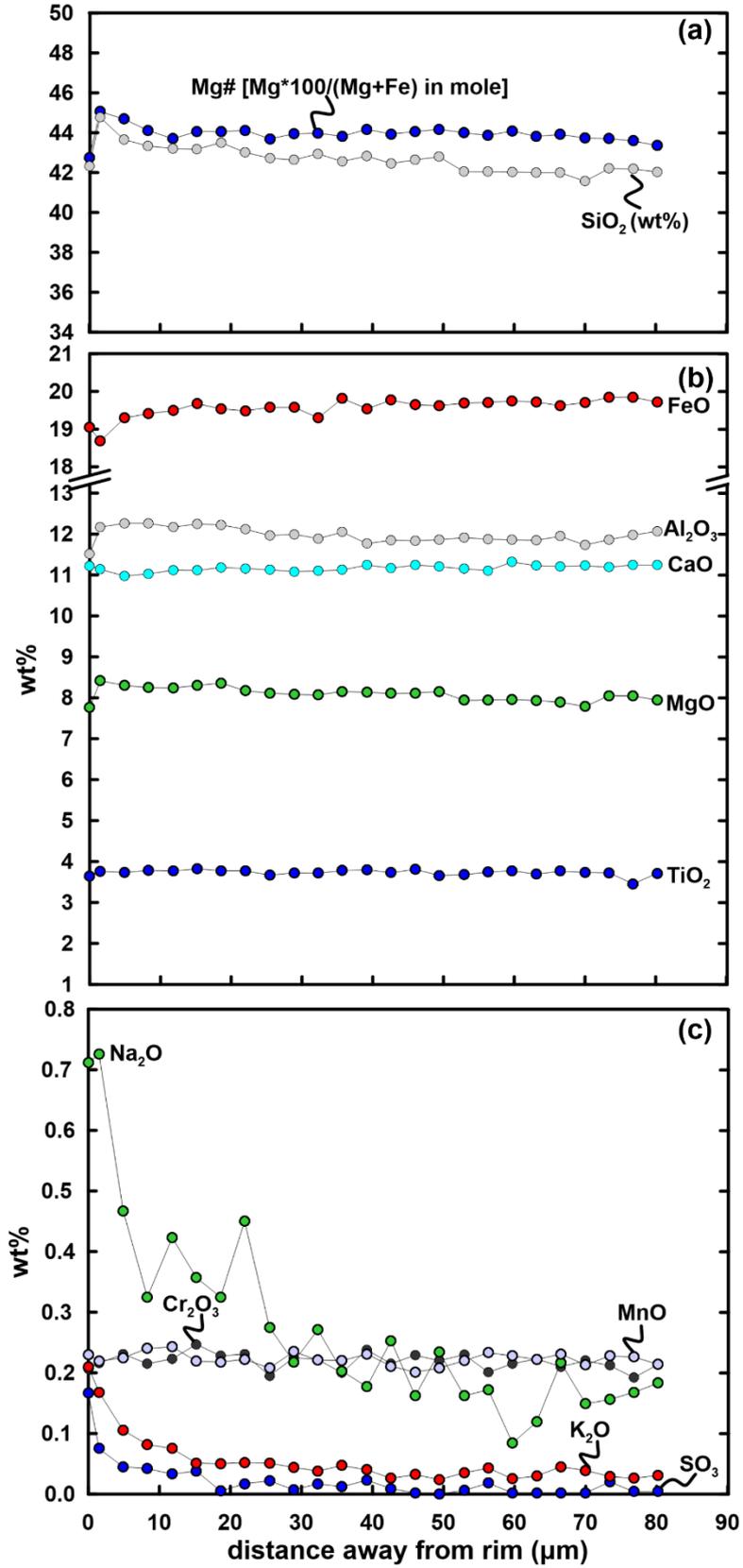


图 S4. 富铁玻璃珠 B-1 的成分剖面 (SiO₂、MgO、FeO、CaO、Al₂O₃、TiO₂、Na₂O、K₂O、Cr₂O₃、MnO 和 SO₃)。

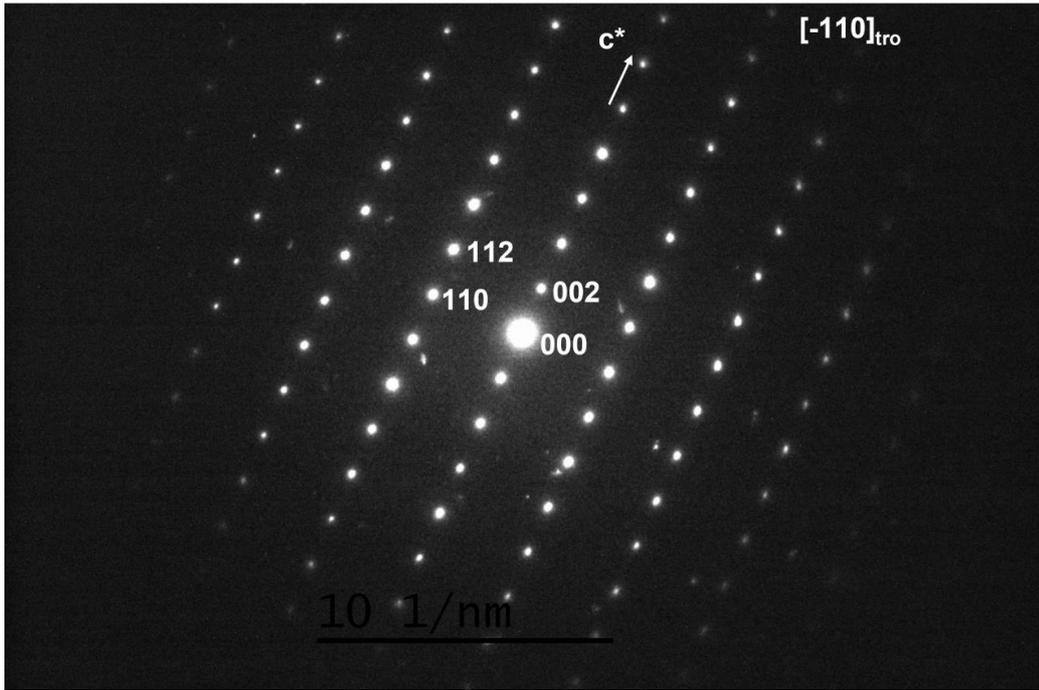


图 S5. 富镁玻璃珠 A-3 中陨硫铁的选区电子衍射花样。

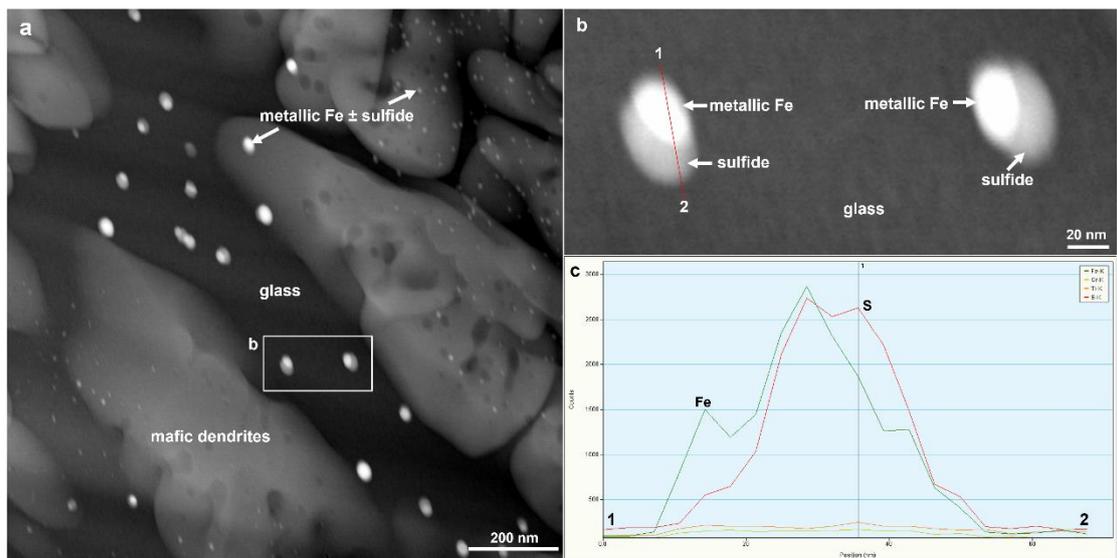


图 S6. 富镁玻璃珠的高角度环暗场图像（HAADF）和铁金属-硫化物成分的线性剖面。

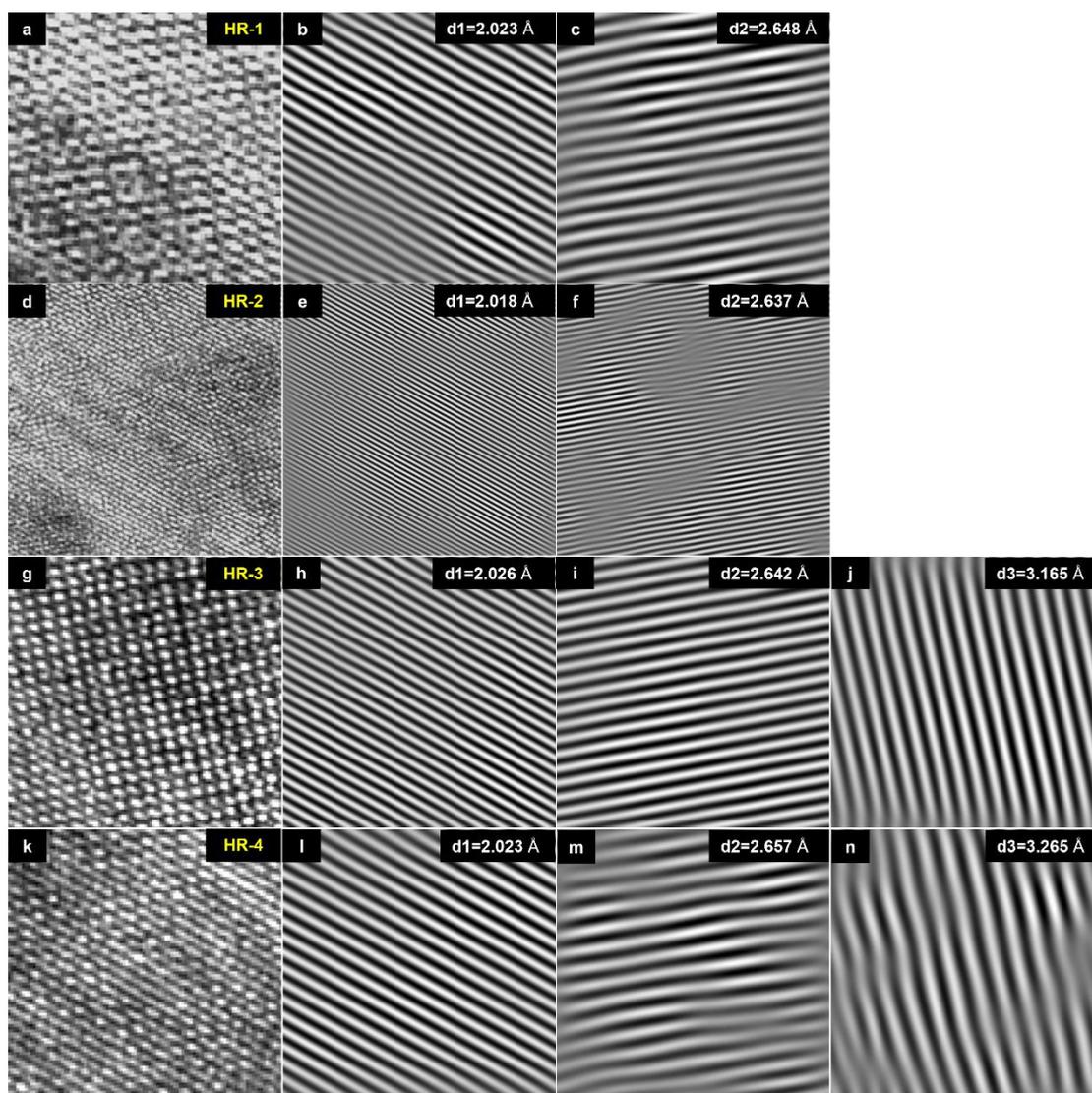


图 S7. 图 2c 中 Ca- S-(O-)颗粒的高分辨图像(a、d、g 和 k)和对应的快速傅里叶变化图像 (b, c、e、f、 h、 j、 m 和 n)。右上角的数值对应晶面间距大小，晶面间距的测量是在 Digital Micrograph 软件上完成。

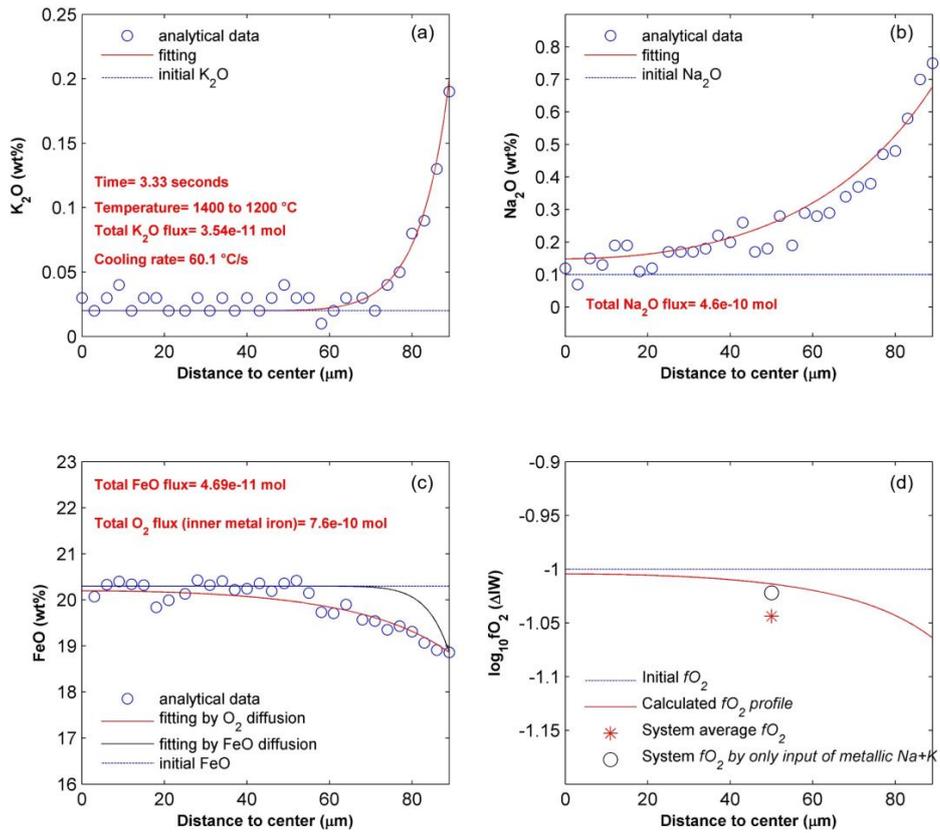


图 S8. (a-c) 分别为富镁玻璃珠 B-1 中的 K_2O 、 Na_2O 和 FeO 数据点 (蓝色圆圈) 以及扩散拟合的曲线 (红色和黑色曲线) 氧化物初始条件浓度用水平蓝色线表示。图 c 中黑色曲线代表仅有 FeO 扩散引起的成分剖面特征; 红色曲线表示叠加了氧的扩散后的剖面特征。图 d 中为富镁玻璃珠 A-3 计算得到的体系氧逸度剖面。雪花标志代表了该位置点上体系的氧逸度, 空心代表由仅金属 Na 和 K 输入体系后造成的氧逸度情况。

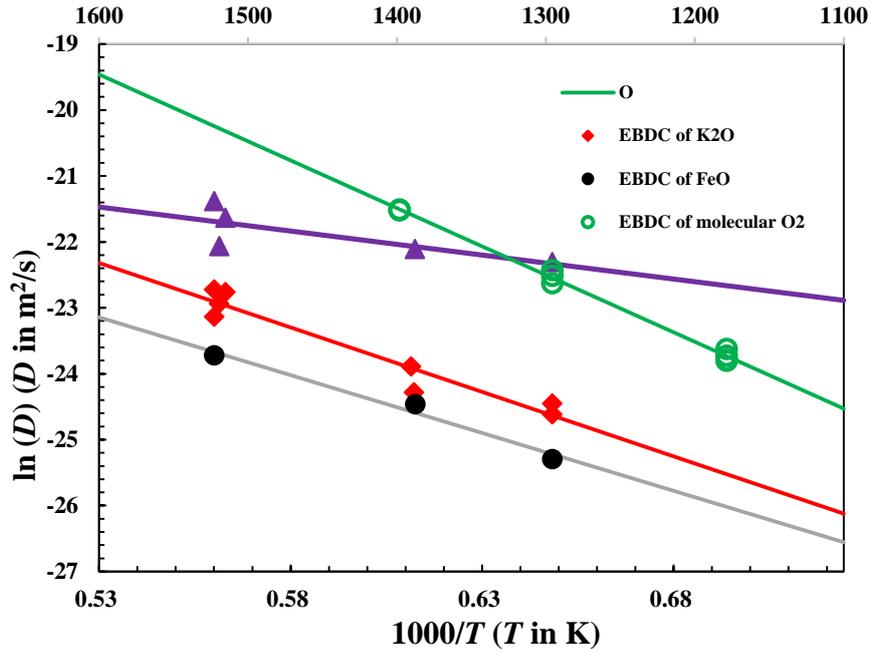


图 S9. K_2O 、 Na_2O 、 FeO 和 O_2 在玄武岩中的扩散系数随温度的变化。数据来源： K_2O 、 Na_2O 和 FeO 扩散系数（EBDC：有效双边扩散系数）来自 Guo and Zhang (2018a,b) 和 Guo and Zhang (2020)， O_2 的扩散数据来自 Wendlandt (1991)。计算扩散系数的公式为： $D_{Na}=\exp(-15.395-10705/T)$ 、 $D_K=\exp(-12.562-18491/T)$ 、 $D_O=\exp(-5.5415-26070/T)$ 、 $D_{Fe}=\exp(-13.774-17551/T)$ ， T 的单位是 K ，扩散模拟的参数在数据表 excel_1 中。

图 S1. 四颗玻璃珠的化学组成

Supplementary Table 1. Bulk composition (wt%) of four glassy beads acquired by EPMA in this study

glassy bead No.	A-1					A-2				A-3			B-1		
	N	1	2	3	4*	5*	1	2	3	4	1	2	3	1	2
SiO ₂	52.38	53.28	49.95	36.98	37.64	55.34	51.28	55.32	53.73	50.75	50.87	51.23	41.81	43.48	43.37
TiO ₂	1.79	1.91	1.25	0.23	0.28	1.71	1.58	1.58	1.97	2.28	2.21	2.15	4.51	4.22	4.30
Al ₂ O ₃	6.09	5.99	8.38	0.78	0.97	5.65	5.34	5.45	5.41	6.42	6.64	6.7	12.19	12.00	12.30
Cr ₂ O ₃	0.56	0.63	0.45	0.21	0.24	0.62	0.41	0.53	0.54	1.02	1.07	0.98	0.40	0.32	0.36
MgO	25.59	23.42	22.44	25.38	25.14	26.97	31.77	25.21	23.33	22.91	24.68	24.57	8.33	8.33	8.46
FeO	6.09	5.87	7.87	35.72	34.68	2.38	3.18	3.09	6.16	8.64	8.54	7.97	21.05	19.87	20.42
MnO	0.39	0.43	0.29	0.38	0.34	0.42	0.36	0.43	0.44	0.35	0.36	0.37	0.23	0.23	0.25
CaO	5.61	6.73	7.06	0.87	1.17	5.63	4.51	6.33	7.41	7.34	6.85	6.62	11.23	11.31	11.30
K ₂ O	0.04	0.05	0.05	0.03	0.03	0.17	0.12	0.23	0.16	0.08	0.08	0.11	0.02	0.04	0.03
Na ₂ O	0.60	0.56	0.58	0.07	bdl	0.38	0.79	0.51	0.38	0.61	0.59	0.66	0.11	0.26	0.19
P ₂ O ₅	bdl	bdl	bdl	bdl	0.02	bdl	bdl	bdl	0.27	bdl	bdl	bdl	0.02	bdl	bdl
SO ₃	0.40	0.43	0.25	0.04	0.07	0.44	0.32	0.49	0.36	/	/	/	/	/	/
Total	99.53	99.35	98.60	100.7	100.6	99.71	99.65	99.17	100.2	100.4	101.9	101.4	99.89	100.1	101.0
Mg#	88.3	87.8	83.7	56.1	56.6	95.3	94.7	93.6	87.2	82.7	83.9	84.7	41.6	43.0	42.7

*Composition of the Fe-rich clast entrapped within the glass bead (Fig. 1a).

/: not measured; bdl: below the detection limit; N: measurement number; Mg#: $Mg \cdot 100 / (Mg + Fe)$ in mole.

表 S2. 四颗玻璃珠的平均化学组成及 CIPW 计算结果

Supplementary Table 2. Average bulk composition (wt%) and CIPW norm calculation of four glassy beads.

	metallic iron			metallic iron			metallic iron			metallic iron		
	A-1 (N=3)	S.D.	addition (1.0%)	A-2 (N=4)	S.D.	addition (3.0%)	A-3 (N=3)	S.D.	addition (2.0%)	B-1 (N=3)	S.D.	addition (0.4%)
SiO ₂	51.87	1.72	50.07	53.92	1.91	49.30	50.95	0.25	47.70	42.89	0.93	42.25
TiO ₂	1.65	0.35	1.59	1.71	0.18	1.56	2.21	0.06	2.07	4.34	0.15	4.27
Al ₂ O ₃	6.82	1.36	6.58	5.46	0.13	4.99	6.59	0.15	6.17	12.16	0.15	11.98
Cr ₂ O ₃	0.54	0.09	0.52	0.52	0.09	0.48	1.02	0.05	0.95	0.36	0.04	0.35
MgO	23.82	1.61	22.99	26.82	3.62	24.52	24.05	0.99	22.51	8.37	0.07	8.24
FeO	6.61	1.10	9.85	3.70	1.68	11.89	8.38	0.36	14.19	20.45	0.59	21.59
MnO	0.37	0.07	0.36	0.41	0.03	0.37	0.36	0.01	0.34	0.24	0.01	0.24
NiO*	bdl	-	-	bdl	-	0.06	bdl	-	0.04	bdl	-	0.06
CaO	6.47	0.76	6.25	5.97	1.22	5.46	6.94	0.37	6.50	11.28	0.05	11.11
K ₂ O	0.05	0.01	0.05	0.17	0.16	0.16	0.09	0.02	0.08	0.03	0.01	0.03
Na ₂ O	0.58	0.02	0.56	0.51	0.19	0.47	0.62	0.04	0.58	0.19	0.08	0.19
P ₂ O ₅	bdl	/	bdl	0.07	0.13	0.06	/		/	/		/
SO ₃	0.36	0.10	0.35	0.40	0.08	0.37	/		/	/		/
Total	99.16		99.17	99.67		99.69	101.22		101.13	100.31		100.31
Bulk Mg#	87		81	93		79	84		74	42		41
Bulk Ni(ppm)			-			~440			~300			~440
After normalization												
SiO ₂	52.79			54.64			50.86			42.93		
TiO ₂	1.68			1.73			2.21			4.34		

Al ₂ O ₃	6.94	5.54	6.58	12.21
MgO	24.24	27.18	24.01	8.38
FeO	6.73	3.75	8.37	20.41
MnO	0.38	0.42	0.36	0.24
CaO	6.58	6.05	6.92	11.31
K ₂ O	0.05	0.17	0.09	0.03
Na ₂ O	0.59	0.52	0.62	0.19
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

CIPW Norm calculation (vol.%)

Plagioclase	24.7	19.4	23.8	40.7
Orthoclase	0.37	1.2	0.67	0.23
Diopside	12.8	13.6	15.1	19.3
Hypersthene	55.0	61.5	45.4	24.2
Olivine	5.1	2.0	12.2	9.7
Ilmenite	2.1	2.2	2.8	5.7

/: not measured; N: measurement number; bdl: below the detection limit.

表 S3. 铁金属颗粒和硫化物的化学组成

Supplementary Table 3. Representative composition (wt%) of iron metal and sulfide in glassy bead A-2, A-3, and B-1

EPMA	iron metal in A-2			TEM	iron metal in A-3					TEM	sulfide in A-3				TEM	iron metal in B-1				
	grain1	grain2	avg.		grain1	grain2	grain3	grain4	avg.		grain1	grain2	grain3	avg.		grain1	grain2	grain3	grain4	avg.
Fe	97.39	84.10		Fe	98.5	98.9	98.9	98.5		Fe	63.6	64.4	65.6	64.5	Fe	95.8	96.5	96.4	96.0	
Ni	0.66	0.60	0.66	Ni	0.71	0.36	0.49	0.86	0.60	S	36.1	37.3	34.2	35.9	Ni	4.2	3.3	3.5	4.0	3.7
P	0.15	0.14		P	0.73	0.73	0.63	0.53		Cr	0.33	0.30	0.19	0.27	P	/	/	0.05	/	
S	0.36	0.47		Al	/	/	/	0.08		Sum	100	100	100		Si	/	0.17	/	/	
Ti	0.07	0.22		Si	/	/	/	0.06						Sum	100	100	100	100		
Cr	0.07	0.10		Mg	0.07	/	/	/		Fe/S ratio	1.01	0.99	1.10							
Al	bdl	0.96		Sum	100	100	100	100												
Si	0.06	5.87																		
Mg	0.04	6.00																		
Ca	0.04	0.62																		
Co	0.02	bdl																		
Mn	bdl	0.04																		
Sum	98.43	99.13																		
Ni/Co	33	>30*																		

*Estimation assuming Co content is close to detection limit (~0.02 wt%).

/: not measured; bdl: below the detection limit.

表 S4. Ca-S-(O-)颗粒的化学组成

Supplementary Table 4. Representative composition (atomic percent) of Ca-S-(O-) rich particles in glassy bead A-3.

atomic	at the interface between troilite and silicate				inside the troilite				
	grain 1	grain 4	grain 8	grain 2	grain 3	grain 9	grain 5	grain 7	grain 6
O	22.8	13.9	6.2	1.3	26.3	24.6	14.1	9.2	-
S	28.1	44.1	45.4	47.4	31.4	27.7	44.1	46.1	47.1
Ca	43.8	16.0	34.8	15.6	28.9	21.9	15.8	10.2	11.6
Fe	1.83	26.0	11.4	35.3	11.8	25.5	25.9	34.3	41.1
Si	1.0	-	2.3	-	1.3	-	-	0.2	-
Na	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-
K	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	1.0	-	-	0.2	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	0.2	0.3	0.2	-	-	0.27
S/Fe ratio	15.3	1.7	4	1.3	2.7	1.1	1.7	1.3	1.1

-: not detected.

个人简历

个人情况：

庞润连，女，汉族，籍贯广西北海。

电子邮箱：pangrunlian@163.com

学习和工作经历

1. 2019.07—至今，中国科学院地球化学研究所，博士后（合作导师：杜蔚 研究员）
2. 2012.09—2019.06，南京大学，地球科学与工程学院，地质学博士学位（导师：张爱铨 教授）
3. 2016.08—2018.08，德国耶拿大学，地质学系，联合培养博士（导师：张爱铨 教授）
4. 2008.09—2012.06，桂林理工大学，地球科学学院，宝石及材料工艺学，工学学士学位（导师：张良钜 教授）

主持或参与项目：

1. 国家自然科学基金委员会，青年科学基金项目，42003054，寻找主群橄榄陨铁母体缺失的壳部物质，2021-01-01 至 2023-12-31，24 万元，主持。
2. 中国博士后科学基金委员会，中国博士后科学基金，2020M680155，陨石新矿物灶神星矿和马驰石的合成及其 P-V-T 状态方程对陨石冲击变质温压条件的限定，2021-01-01 至 2022-06-30，12 万元，主持。

博士后期间发表的学术论文

- 已发表论文:

1. Yongli Xue, Kang Jinting, Liao Shiyong, **Pang Runlian**, Yu Huimin, Zhao Zifu, Zhang Zhaofeng, Miao Bingkui, Hsu Weibiao, and Huang Fang. 2023. Calcium isotope constraints on the origin of eucrites and diogenites: The role of magma ocean and magmatism. *Earth and Planetary Science Letters* 613: 118171.
2. Jing Yang, Dongyang Ju, **Runlian Pang**, Rui Li, Jianzhong Liu, and Wei Du. Significance of silicate liquid immiscibility for the origin of young highly evolved lithic clasts in Chang'E-5 regolith. 2023. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 340: 189-205.
3. **Runlian Pang**, Jing Yang, Wei Du, Aicheng Zhang, Shirong Liu, and Rui Li. New Occurrence of Seifertite and Stishovite in Chang'E-5 Regolith. 2022. *Geophysical Research Letters* 49(12): e2022GL098722.
4. Xiaojia Zeng, Wu Yanxue, Zhao Yuyan S., **Runlian Pang**, Mo Bing, Wen Yuanyun, Li Xiongyao, and Liu Jianzhong. Revealing High-Manganese Material on Mars at Microscale. 2021. *Geophysical Research Letters* 48(17): e2021GL093410.
5. 鞠东阳, 庞润连, 李瑞, 杜蔚. 2022. 热力学计算模拟对初始月幔结构的约束. *岩石学报*, 38(4): 1025-1042.
6. 李瑞, 刘建忠, 庞润连, 朱丹, 鞠东阳, 杜蔚. 2022. 月球岩浆洋演化的实验岩石学研究进展. *岩石学报*, 38(4): 1043-1062.
7. 鞠东阳, 杜蔚, 李瑞, 庞润连, 2021. 热力学计算模拟对月球镁质岩套源区的约束. *矿物岩石地球化学通报*, 40(5): 1154-1165.

- 投稿论文:

1. **Runlian Pang**, Jing Yang, Rui Li, Shirong Liu, Qiong Li, Dan Zhu, and Wei Du. Redox condition changes caused by impacts: insights from Chang'E-5 lunar glassy beads. (投稿至 *Science Bulletin*, **Under Review**)

博士后期间参加学术会议情况

1. 2020年10月，在第七届中国地球科学联合学术年会作题为“无球粒陨石 Dhofar 778的岩石成因研究”的口头报告。（国内会议）
2. 2021年3月，在第五十二届月球与行星科学会议作题为“A new occurrence of phosphoran olivine in ungrouped achondrite Northwest Africa 12319”的口头报告。（国际会议）
3. 2021年6月，在苏州举办的第一届全国行星科学大会上作题为“未成群无球粒陨石NWA 12319中富磷橄榄石的成因及指示意义”的口头报告。（国内会议）
4. 2021年7月，在贵阳举办的第七届青年地学论坛上作题为“无球粒陨石 Dhofar 778的成因及冲击变质特征研究”的口头报告。（国内会议）
5. 2023年3月27日，在三亚举办的第五届青年行星论坛上作“嫦娥五号月壤样品中玻璃珠的研究及撞击过程对月表氧逸度改造的启示”的口头报告
6. 2023年4月20日，在合肥第十八届地球化学年会上作“嫦娥五号月球样品中的赛石英和斯石英”口头报告。（国内会议）

致 谢

转眼来到贵阳四年了，这个时间足够再读一次大学了。也许是年岁渐长，总觉得四年发生了好多事，但细细回忆很多事情又模糊不清了。如果说喜欢一座城市，那一定是在那遇到了有趣的人，或是被那里的美食养住了胃，或者是它给了自己家的感觉。我喜欢这个城市，喜欢这里可爱的人，喜欢这里怡人的气候，安静的街道，美丽的大自然风光。一直觉得自己是个幸运的人，在人生的不同时期总能遇到帮助点拨自己的贵人、朋友，感谢在这里相遇相知的每一个人，是你们让我在回忆过往的时候暖意充满、嘴角上扬。

我是经博士导师张爱铖老师介绍，来到中科院地化所杜蔚老师课题组从事博士后工作的，我没考虑过其他课题组。没见到杜蔚老师之前，只听说她本科毕业于北京大学，在美国哥伦比亚大学跟从美国著名的实验岩石学家 David Walker 教授从事高温高压实验岩石学方面研究，刚结束国外的生活回国工作，光这些就让我觉得很厉害了。因为我博士阶段的课题是陨石冲击变质效应研究，与高温高压有一定的联系，刚好杜蔚老师从事高温高压实验方面研究，且有意“进军”行星科学，同时她自己也是从矿物起家，因此我的陨石高温高压矿物学背景可以说和她是相当契合的。说实话，我是既期待、又担心。一是为可以学到新的东西，接触新的领域而开心，但又担心自己水平不够，学习能力跟不上，辜负老师的一番美意。怀着忐忑的心情来到了贵阳，通过了进站面试，见到了所里的“北大圈”老师，还有课题组的第一位学生鞠东阳，顺利进组后，在地化所的科研生活也慢慢步入正轨。

四年发生的事情太多了，按照我一根筋的性格，照流水账、写故事那样写下去的话，到明天天亮都写不完。直入正题，对于杜老师，我此刻的心情是复杂的、多面的，对她是充满敬佩、感激，同时又觉得很亏欠。我敬佩的是，在学术上，她专业知识强、逻辑性强，思辨能力是我远远不及的；在学术态度方面，她总是说要享受科研，她用自己的学术热情感染课题组，小心翼翼地呵护大家好不容易生起的科研热情，尤其是学生做实验遇到困难挫折时，她总是鼓励，总是引导，指出问题，找解决方案；在为人处事方面，她给了对方很大的尊重和理解，她的

沟通能力和共情能力也是一般人难以企及的；对学生她给予了充分的尊重和关爱，不论是身体的还是心理的，有时候我都觉得课题组被“宠坏”了，办公室就没断过好吃的；她拥有乐观积极的生活态度，该运动运动、该休息休息、该好好工作就好好工作，充实地过好每一天；她是充满爱心的，对待猫咪的时候特别温暖有爱，有时候觉得她就像一面镜子，通过她可以看到自己，认识自己；她具有古道热肠，看到哪个地方能帮助到你，绝不会吝啬自己的帮助，而且都是那么自然，不造作，就像善良是一个人的天性……我嫌纸太短，写不下，太多的记忆，太多值得回味的细节，不能一一罗列，只能把这些瞬间镌刻在脑海里了。

我很愧疚，因为她总是尽自己最大努力给我们最好的，最好的科研学习环境、最好的讨论氛围，就像父母亲总是尽自己所能让子女过好日子一样，有些时候却不自觉“伤”了她的心，主要是自己性格原因以及之前养成的坏习惯，有时候比较执拗，太坚持自己的想法，脑子不会转弯，有时做事优柔寡断，思虑太多，偶尔还有点情绪化。好在杜老师像镜子一样，让我看到自己的不足。

感谢地化所可爱的老师们，在这里最有乐趣的就是听刘耘老师组织一帮球友侃大山了，在嬉笑怒骂吐槽生活、吐槽科研圈，吐槽完之后第二天接着努力工作，继续胸怀家国。有时候我觉得都不需要说努力融入某个圈子，因为如果你自己是有趣的人，那么自然就会和他们同频共振。感谢刘耘老师、朱丹老师、罗泰义老师、万泉老师、翟双猛老师，让我看到了科研人员的多面人生！

感谢李世杰老师、赵宇鹄老师、廖化荣老师、毕献武老师、汤好书老师、胡晓燕老师、雍琼关老师、杨淑勤老师、杨小力老师、彭艳华学姐、曾小家博士对我平时的关照；特别感谢实验室的刘世荣老师、文愿运老师、郑文勤老师、李响老师、李赞老师、胡静老师、郭圆老师、鲍惠铭老师、彭永波老师、秦礼萍老师、刘佳老师在实验方面给与的指导和帮助。

感谢杨晶师姐，还有课题组的李瑞、李琼、龚欢、张川、鞠东阳、黄葳、吴云龙、杨青，还有办公室已经毕业的吉国莉，我们永远都是相亲相爱的“兄弟姐妹”，不管以后散落在哪里，记得大家曾经一起“并肩作战”过，是你们让我在贵阳的生活多了很多欢乐，收获了宝贵的友谊。你们可能都不知道自己有这么多可爱的地方，对我来说，你们性格坦荡、乐于助人、风趣幽默、乐观向上，这些

都是再美好不过的品质了，感谢有你们的陪伴！

感谢杨宇红、章清文、吴青益、张一宁、高才洪、尹远、刘飞翔、何婷、周游、鲁柳雲，三人行，必有我师，你们身上有很多优秀的品质值得学习，认识你们是我的一大幸事，和你们相处非常愉快，总能听到一些有趣的故事和经历，是你们丰富了我在这里的生活，感谢你们！

感谢我的父母、姐姐和弟弟，你们永远是我坚强的后盾，远在他乡，劳你们牵挂了，请保重自己。感谢我的爱人石健鹏，这些年一路颠簸、一路陪伴，不离不弃，你在的地方就是家的方向。

感谢我们的祖国，提供了安定的环境，提供良好的科研条件，没有战乱之扰，没有饥饿之忧，让我们可以心无旁骛地科研，以生在华夏为幸。