Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 523.681.8, 535.375.54, 539.264, 539.213

DOI:10.19110/2221-1381-2018-3-26-31

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ИМПАКТНЫХ СТЕКОЛ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

С. И. Исаенко, Б. А. Макеев, Т. Г. Шумилова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар;
s.i.isaenko@gmail.com

Исследование структурно-фазового состояния слабоупорядоченных веществ значительно затрудняется из-за отсутствия в их структуре дальнего порядка. Методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии были исследованы образцы импактных стекол Карской астроблемы. Установленная методом рентгеновской дифракции аморфная природа исследованных образцов импактитов из жилородных тел подтверждена спектроскопией комбинационного рассеяния света. Разработанная методика порошковой дифракции позволяет исследовать аморфное вещество и может быть использована при изучении импактных стекол и других слабоупорядоченных веществ.

Ключевые слова: импактные стекла, Карская астроблема, рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

THE PECULIARITIES OF STRUCTURAL-PHASE STATE RESEARCH OF IMPACT GLASSES FROM THE KARA ASTROBLEME

S. I. Isaenko, B. A. Makeev, T. G. Shumilova

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Researches of the structure-phase state of weakly ordered substances are significantly hampered by the absence of long-range order in their structure. Methods of X-ray diffraction and Raman spectroscopy to study samples of impact glasses of the Kara astroblem were used. The amorphous nature of the studied samples of impactites from vein-like bodies established by X-ray diffraction was confirmed by Raman spectroscopy. The developed powder diffraction technique allows to study an amorphous substance and can be used in the study of impact glasses and other weakly ordered substances.

Keywords: impact glasses, Kara astroblem, X-ray diffraction, Raman spectroscopy.

Введение

Импактные стекла в астроблемах являются одним из достаточно слабо изученных объектов, но потенциально интересных с точки зрения возможного реликтового сохранения признаков ультравысокобарной структуры. Применительно к Карской астроблеме импактные стекла были описаны в общих чертах в работе [2], а также было проведено достаточно детальное исследование диаплектовых (нерасплавных) стекол В. П. Лютоевым [5]. Однако обнаружение расплавных ультравысокобарных стекол среди карских импактитов [9, 13] открывает новые перспективы как для раскрытия модели формирования астроблемы, так и для решения фундаментальных вопросов состояния вещества в экстремальных условиях.

Как известно, отсутствие дальнего порядка в структуре слабоупорядоченных веществ приводит к тому, что многие методы исследования минерального вещества, полностью применимые для кристаллов, в данном случае работают с некоторыми ограничениями, иной раз существенными [3].

Несмотря на то, что для анализа строения слабоупорядоченных веществ чаще используется малоугловое рассеяние рентгеновских лучей [1, 7, 8, 11, 14], обычные дифракционные методы [4, 6] также могут быть в определенной мере информативны. При сонахождении аморфной и кристаллической

компонент дифракционные методы позволяют оценить количественное соотношение упорядоченной и неупорядоченной составляющих в анализируемом материале, что имеет важное значение для его характеристики [12].

При изучении минерального вещества возникают сложности, чаще всего связанные с его ограниченным количеством. Например, в случае с мономинеральными фракциями материала на практике можно анализировать тонкий слой порошка, напыленного на поверхность подложки. При этом для структурно слабоупорядоченных материалов условие разориентирования образца не нарушается ввиду отсутствия преимущественных ориентировок в аморфном веществе. В качестве подложки для этого часто используется обычное препаративное кварцевое стекло — аморфный материал. Небольшой слой препарата в случае исследования неупорядоченных веществ позволяет избежать уширения линий за счет дифракции с более глубоких слоев. Однако использование в качестве подложки препаративного стекла не позволяет изучать аморфные вещества силикатного состава ввиду схожести дифрактограмм анализируемого материала и подложки. В связи с этим нами предлагается оригинальный подход к изучению малых количеств слабоупорядоченных веществ, в частности импактных стекол, путем комбинированной съемки с использованием подложек из различных материалов.

Объекты исследований и методы

В качестве анализируемого материала нами были использованы образцы импактных стекол Карской астроблемы, отобранные в ходе геологической экспедиции 2015 г. в бассейне р. Кара [9, 13]. Исследования проводились в ЦКП «Геонаука» (г. Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН).

Отработка методики рентгенофазовых исследований малых количеств вещества с применением порошковой дифракции была выполнена на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Условия съемки: Cu-анод, ток — 30 mA, напряжение — 30 kV, фильтр Ni, шаг сканирования 2θ — 0.05, скорость съемки — 1 гр./мин). В качестве подложек вместо стандартных кювет для порошковой дифрактометрии при комбинированной съемке были использованы обычные препаровальные силикатные стекла с плоской полированной поверхностью, а также плоские алюминиевые пластины.

С целью контроля фазового состава фазово-неоднородных импактных стекол, проявляющегося присутствием микроразмерных кристаллических фаз, нами была применена рамановская спектроскопия (КР) для анализа отдельных локальных областей размером около 4 мкм². Регистрация спектров КР выполнялась на высокоразрешающем микроспектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon). Условия регистрации спектров: решетка монохроматора — 600 ш/мм, конфокальное отверстие — 300 мкм, щель — 100 мкм, время экспозиции — 10 с, количество циклов накопления сигнала — 3, мощность Ar⁺ лазера (λ = 488 нм) — 1.2 мВт. Размер анализируемой области образца составлял 2.5 мкм. Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре. Анализировались полированные поверхности в отраженном свете с помощью микроскопа Olympus BX41 при увеличении $\times 100$.

Результаты

Подготовка препарата

Прежде всего необходимо тщательно подготовить образцы для дифракционной съемки [4]. Для отчистки растирочной ступки и держателей образца, лучшего усреднения, перемешивания материала и удержания пылевидных частиц от разлета при растирке, а также для закрепления на держателе образца нами использовался этиловый спирт.

При помощи ваты или чистой салфетки, насыщенной спиртом, производится очищение поверхности подложки/держателя образца. Аналогичным способом производится очищение вспомогательных инструментов, используемых для приготовления образца (ступки, пестики, иглы и т. п.). Подобная обработка необходима для предотвращения загрязнения образца посторонними примесями. Данная процедура производится для каждого препарата с использованием одноразовых протирающих средств непосредственно перед исследованием образца. Перед нанесением на поверхность подложки образец растирается в агатовой или яшмовой ступке до однородного порошка с добавлением спирта, чтобы предотвратить рассыпание (разлетание) частиц порошка. Количество спирта, используемого для приготовления одного препарата, должно быть достаточным для получения суспензии, что обычно составляет 0.5–1 мл в зависимости от

количества материала. Полученная суспензия переносится на плоский держатель, желательно с помощью одноразовой пипетки. После высыхания спирта препарат готов для проведения анализа.

Для очень малых количеств материала (в т. ч. для единичных зерен) возможно его измельчение между двумя покровными стеклами в капле спирта. В этом случае в процессе высыхания спирта при помощи иглы или другого инструмента возможно придание образцу необходимого расположения на держателе.

После съемки дифрактограммы на первом держателе тот же самый образец вновь переводится в спиртовую суспензию и переносится на вторую подложку. Необходимо при этом максимально избегать потерь материала и обеспечить равномерное распределение анализируемого препарата на поверхности держателя для соблюдения корректности последующей съемки.

Дифракционная съемка

При рентгенофазовом анализе малого количества материала на дифрактограмме могут появляться дополнительные линии или гало, принадлежащие подложке, следовательно, для получения надежных аналитических данных необходимо минимизировать этот техногенный фактор.

Дифрактограмма силикатного стекла, используемого в качестве подложки/держателя образца, характеризуется наличием широкого гало в области углов 2θ = 10–37° с максимумом около 24°. Тем самым дифрактограмма подложки схожа с дифрактограммами анализируемых импактных стекол силикатного и алюмосиликатного составов. Поэтому съемка дифрактограмм нами проводилась в 2 этапа: первоначально в диапазоне 2θ = 10–37° на алюминиевом держателе, который в этой области не проявляет дифракционных рефлексов; затем тот же образец переносился на держатель из силикатного стекла, и съемка производилась в диапазоне 2θ = 37–60°. При необходимости использования углов большей величины съемка может быть продолжена ввиду отсутствия у силикатного стекла дифрагирующих областей в дальнеугловом диапазоне.

На следующем этапе производилась сшивка двух фрагментов рентгенограмм с использованием стандартного программного обеспечения (XRD Profile Mix, Version 2.6). Таким образом, использование держателей образца, дифрагирующих в разных областях, позволило минимизировать вклад подложки в результирующую дифрактограмму (рис. 1).

В результате применения разработанной нами методики согласно полученной результирующей дифрактограмме в образце импактного стекла Kp15-2-15 были диагностированы стекло, кварц, коэсит, минералы группы полевых шпатов, слюд и смектит, а также хлорит, кальцит (рис. 1, 2).

При дальнейшей обработке дифрактограмм нами была оценена степень кристалличности изученных образцов по соотношению интегральных интенсивностей аморфной и кристаллической фаз в дифрактограмме (см. таблицу). Разложение дифрактограмм на компоненты производилось в программе LabSpec 5.26. Так, для образца KR15-12-118 степень кристалличности варьирует в разных зонах от 0 до 71 %, что показывает существенную неоднородность образца.

Рис. 1. Дифрактограммы держателей образца и импактного стекла, снятого комбинированным способом на двух подложках

Fig. 1. Diffraction patterns of sample holders and impact glass registered in a combined way on two substrates

Поскольку интенсивность линий в дифрактограмме различных веществ зависит от большого числа факторов, то данная методика может быть использована только для качественной оценки кристаллической составляющей в стеклах и стеклоподобных средах.

Локальные исследования с применением рамановской спектроскопии

Фазовое состояние изученных методом рентгенофазового анализа образцов импактных стекол было проконтролировано методом рамановской спектроскопии. Анализ производился в оптически различных по цвету и морфологии неоднородностях.

После декомпозиции полученных КР-спектров сверткой функции Гаусса — Лоренца в стандартной

Рис. 2. Дифрактограммы образцов импактных стекол. Обозначения: Chl — хлорит, Clc — кальцит, Qtz — кварц, Fls — полевошпат, Mc — слюда

Fig. 2. Diffraction patterns of samples of impact glasses. Designations: Chl — chlorite, Clc — calcite, Qtz — quartz, Fls — feldspar, Mc — mica

программе обработки спектров LabSpec 5.26 в образце тагамита KR15-8-63 диагностированы альбит, энстатит, углеродное вещество, кристобаллит и анатаз (рис. 3).

В КР-спектрах образца KR15-12-118a идентифицированы стекло (487, 598, 685, 993 cm^{-1}), вода (3572 cm^{-1}) (рис. 4, а); анатаз (144 cm^{-1}), УВ (1358, 1609 cm^{-1}) и вода (3528 cm^{-1}) (рис. 4, б). Кроме того,

Степень кристалличности (%) образцов Карской астроблемы Degree of crystallinity (%) of Kara astrobleme

Образец Sample	Характеристика Charateristics	Кристалличность, % Crystallinity, %
KR15-2-15	Импактное стекло с малой примесью кристаллической компоненты Impact glass with small admixture of crystalline component	15
KR15-12-118r	Импактное стекло Impact glass	0
KR15-12-118s	Импактное стекло с высокой долей кристаллической компоненты Impact glass with large admixture of crystalline component	71
KR15-8-63	Тагамит с высокой долей кристаллической компоненты Tagamite with large admixture of crystalline component	63

Примечание: $C = I_C / (I_A + I_C) \cdot 100$, где C — кристалличность (%), I_C — интегральная интенсивность кристаллической компоненты (сумма площадей всех пиков кристаллических фаз), I_A — интегральная интенсивность аморфной составляющей (площадь фигуры под базовой линией) [12].

Note: $C = I_C / (I_A + I_C) \cdot 100$, where C is the crystallinity (%), I_C is the integrated intensity of the crystalline component (the sum of the areas of all the peaks of the crystalline phases), I_A is the integrated intensity of the amorphous component (the area of he figure below the baseline) [12]

во всем диапазоне регистрации представленных спектров КР наблюдается интенсивная бесструктурная полоса люминесценции.

В КР-спектрах образца KR15-2-15a диагностированы: коэзит (118, 177, 271, 521 cm^{-1}) (рис. 5, а, б, с); коэзит, стекло и вода (рис. 5, с); авгит (рис. 5, д). Кроме того, спектры осложнены люминесценцией во всем диапазоне (рис. 5, а, б). На рисунке 6 приведено изображение кристаллов авгита в аморфной матрице стекла.

При более подробном изучении КР-спектра KR15-2-15_p6 были выделены широкие полосы (340, 426, 477, 485, 798, 1083, 1210 cm^{-1}), характерные для стекла SiO_2 , и узкие линии коэзита (114, 175, 204, 270, 426, 520 cm^{-1}). Кроме того, в спектре присутствуют интенсивные полосы с максимумами при 3489, 3590,

3665 cm^{-1} (рис. 7, б), характерные для H_2O . Достаточно узкие полосы воды скорее связаны с ее вхождением в структуру стекла, в которой вода может связываться нескомпенсированными связями стеклообразующих структурных элементов.

Малоинтенсивные полосы 1041, 1146, 1438, 1589, 1688 cm^{-1} (рис. 7, а) принадлежат аморфной органической составляющей, содержащейся в импактном стекле, что согласуется с результатами мессбауэровской спектроскопии [13].

Рамановская спектроскопия подтвердила аморфную природу исследованных образцов импактитов из жилоподобных тел. Локальные исследования не выявили кварц непосредственно в качестве продукта раскристаллизации импактного расплава, это указывает на то, что присутствующие рентгеновские дифракци-

Рис. 3. Рамановские спектры образца тагамита KR15-8-63 в разных точках анализа

Fig. 3. Raman spectra of Tagamit sample KR15-8-63 at different points of analysis

Рис. 4. Рамановские спектры образца импактного стекла KR15-12-118 в разных точках

Fig. 4. Raman spectra of a specimen of impact glass KR15-12-118 at different points

Рис. 5. Рамановские спектры образца импактного стекла KR15-2-15a, точки наблюдения 12, 1, 6, 4

Fig. 5. Raman spectra of a specimen of impact glass KR15-2-15a, observation points 12, 1, 6, 4

Рис. 6. Изображение анализируемой области поверхности образца КР2-15 в отраженном свете. На фоне аморфной матрицы видны отчетливые очертания частиц авгита

Fig. 6. Image of the analyzed region of the sample surface KR2-15 in reflected light. Against the background of an amorphous matrix, the distinct outlines of the augite particles are visible

Рис. 7. Рамановские спектры: а — импактное стекло, спектр KR2-15a-p6, б — высокочастотная область того же спектра; эталонные спектры из базы данных RRUFF. INFO — коэсит (с), SiO₂—стекло (д)

Fig. 7. Raman spectra: а — impact glass, spectrum KR2-15a-p6, б — high-frequency region of the same spectrum; reference spectra from the database RRUFF. INFO — coesite (с), SiO₂—glass (д)

онные рефлексы кварца на дифрактограммах, скорее всего, связаны с кварцсодержащими обломками осадочных пород мишени, содержащимися в импактном стекле. Кроме того, с помощью рамановской спектроскопии надежно диагностировано присутствие коэсита, остальные минеральные фазы находились в интенсивно люминесцирующих зонах, что не позволило зарегистрировать их КР-спектры.

Выводы

В ходе исследования малообъемных монофракций импактных стекол Карской астроблемы нами разработана методика порошковой дифракции, которая заключается в последовательном использовании плоских подложек из различных материалов для отдельных участков дифрактограммы. Предлагаемый способ позволяет минимизировать перекрытие сигнала от анализируемого материала и держателя образца и может быть использован для дальнейшего более детального изучения импактных стекол и других слабоупорядоченных веществ.

Кроме того, проведенные исследования также демонстрируют возможность рентгенофазовой диагностики и для малых количеств кристаллических веществ. Однако для последних следует учесть вероятность преимущественной ориентировки частиц, что имеет существенное значение и должно быть обязательно учтено при интерпретации данных.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 17-17-01080.

Литература

1. Голубев Е. А., Уляшев В. В., Велигжанин А. А. Пористость и структурные параметры шунгитов Карелии по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и микроскопии // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 74—85.
2. Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя: Сб. ст. / Ред. В. Л. Масайтис. Л.: Наука, 1990. 191 с.
3. Лебедева С. М. Состав, структура и спектроскопия океанических базальтовых стекол: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург, 2009.
4. Лисойван В. И., Громилов С. А. Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов. Новосибирск: Наука; Сиб. отд. 1989. 243 с.
5. Лютеев В. П., Лысюк А. Ю. Структура и текстура кремнезема импактитов Карской астроблемы // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 9. С. 24—32.
6. Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. М: Геоинформмарк, 2000. 292 с.
7. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
8. Уляшев В. В. Структурные особенности импактных стекол с применением малоуглового рассеяния синхротронного излучения // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 26-й науч. конф. Сыктывкар. 2017. С. 240—242.
9. Шумилова Т. Г., Исаенко С. И., Макеев Б. А., Zubov A. A., Шанина С. Н., Тропников Е. М., Асхабов А. М. Ультравысокобарная ликвация импактного расплава // Доклады Академии наук. Т. 480. № 1. С. 90—93. DOI: 10.7868/S0869565218130182.
10. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nano-diamond // Phil Trans R Soc Lond A. 2004. V. 362. P. 2477—2512.
11. Glatter O., Kratky O. Small-Angle X-ray Scattering. London: Academic Press Inc. Ltd. 1982. 515 p.
12. Rowe M. C., Ellis B. S., and Lindeberg A. Quantifying crystallization and devitrification of rhyolites by means of X-ray diffraction and electron microprobe analysis. American Mineralogist. 2012. V. 97. pp. 1685—1699.
13. Shumilova T. G., Lutoev V. P., Isaenko S. I., Kovalchuk N. S., Makeev B. A., Lysiuk A. Yu., Zubov A. A. Spectroscopic features of ultrahigh-pressure impact glasses of the Kara astrobleme // Scientific reports, 2018. 8:6923. DOI:10.1038/s41598-018-25037-z.
14. Stasio S., Mitchell B., Garrec J. L., Biennier L., Wulff M. Synchrotron SAXS Identification of Three Different Size Modes for Soot Nanoparticles in a Diffusion Flame. Carbon, Elsevier. 2006. 44 (7). pp. 1267—1279.

References

1. Golubev Ye. A., Ulyashev V. V., Veligzhanin A. A. Porosity and structural parameters of Karelia shungites according to small angle scatterings of synchrotron study and microscopy. Crystallography, 2016, V. 61, No 1, pp. 74—85.
2. Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя (Impact craters at Mesozoic/Cenozoic boundary). Collection of articles. Ed. Masaytis V. L., Leningrad: Nauka, 1990, 191 pp.
3. Lebedeva S. M. Sostav, struktura i spektroskopiya okeanicheskikh bazal'tovykh stekol (Composition, structure and spec-

troscopy of oceanic basalt glasses). Extended abstract of PhD dissertation. Ekaterinburg, 2009.

4. Lisoyan V. I., Gromilov S. A. *Aspekty tochnosti v diffraktometrii polikristallov* (Aspects of precision and diffraction survey of polycrystals). Novosibirsk: Nauka, Siberia department, 1989, 243 p.

5. Lyutoev V. P., Lysyuk A. Yu. *Struktura i tekstura kremnezema impactitov Karskoy astroblemy* (Structure and texture of silica of impactites of Kara astrobleme). Vestnik of institute of geology Komi SC UB RAS, 2015, No. 9, pp.24–32.

6. Pushcharovskiy D. Yu. *Rentgenografiya mineralov* (Minerals X-ray patterns). Moscow: ZAO «Geoinformmark», 2000, 292 p.

7. Svergun D. I., Feygin L. A. *Rentgenovskoye i neytronnoye malouglovoye rasseyaniye* (X-ray and neutron small angle scattering). Moscow: Nauka, 1986, 279 p.

8. Ulyashev V. V. *Strukturnyye osobennosti impactnykh stekol s primeneniym malouglovogo rasseyaniya sinkhrotronnogo izlucheniya* (Structural features of impact glasses with use of small angle scattering of synchrotron irradiation) Proceedings of conference, Syktyvkar, 2017, p. 240–242.

9. Shumilova T. G., Isaenko S. I., Makeev B. A., Zubov A. A., Shanina S. N., Tropnikov Ye. M., Askhabov A. M.

Ultravysokobarnaya likvatsiya impactnogo rasplava (Ultra high pressure liquation of impact melt). Doklady Earth Sciences. 2018. Tom 480. № 1. C. 90–93. DOI: 10.7868/S0869565218130182.

10. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nano-diamond. Phil Trans R Soc Lond A, 2004, V. 362, pp. 2477–2512.

11. Glatter O., Kratky O. Small-Angle X-ray Scattering. London: Academic Press Inc. Ltd, 1982, 515 p.

12. Rowe M. C., Ellis B. S., and Lindeberg A. Quantifying crystallization and devitrification of rhyolites by means of X-ray diffraction and electron microprobe analysis. American Mineralogist, 2012, V. 97, pp. 1685–1699.

13. Shumilova T. G., Lutoev V. P., Isaenko S. I., Kovalchuk N. S., Makeev B. A., Lysiuk A. Yu., Zubov A. A. Spectroscopic features of ultrahigh-pressure impact glasses of the Kara astrobleme. Scientific reports, 2018. 8:6923. DOI:10.1038/s41598-018-25037-z.

14. Stasio S., Mitchell B., Garrec J. L., Biennier L., Wulff M. Synchrotron SAXS Identification of Three Different Size Modes for Soot Nanoparticles in a Diffusion Flame. Carbon, Elsevier, 2006, 44 (7), pp.1267–1279.