Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 549.07: 523.681.8: 535.375.54: 539.213 (234.82)

DOI: 10.19110/2221-1381-2018-4-40-44

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В ГЛИНИСТОМ ИЗВЕСТНЯКЕ ПРИ ИМПАКТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В. В. Уляшев, С. И. Исаенко

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
vaskom77@mail.ru

Преобразование карбонатного вещества мишени во время импактного процесса остается слабоизученным. Фазовые изменения силикатных осадочных пород с высокой долей карбонатного вещества, а также известняков с глинистой и углеродистой компонентами остаются вообще не исследованными. Для выявления характера фазовых трансформаций подобных объектов нами впервые была выполнена экспериментальная работа по моделированию импактного процесса короткоимпульсным лазерным воздействием на битумосодержащий глинистый известняк. В процессе воздействия лазерного импульса на вещество мишени нами достигнуты температуры (~2200 K) и давления (~24 ГПа), соизмеримые с расчетными данными при образовании крупных импактных структур. Экспериментально установлено плавление и раскристаллизация карбонатного расплава с образованием промежуточных фаз и кальцита. Выявлено образование импактного стекла из глинистой составляющей протолита, а также зафиксировано преобразование углеродистого вещества.

Ключевые слова: импактный процесс, карбонатное вещество, стекло, трансформация, лазерное воздействие, КР-спектроскопия.

SIMULATION OF PHASE TRANSFORMATIONS IN CLAY-CONTAINING LIMESTONE UNDER IMPACT TREATMENT

V. V. Ulyashev, S. I. Isaenko

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Transformation of carbonate matter of a target during impact process remains poorly studied. Phase changes in silicate sedimentary rocks with a high proportion of carbonate matter, as well as limestones with clay and carbonaceous components, are largely unexplored. For the first time an experimental work to simulate an impact process with a short-pulse laser action to bituminous clay limestone to determine the nature of phase transformations was performed. During the action of the laser pulse on the target material we reached temperatures (2200 K) and pressures (24 GPa) which were close to the calculated formation conditions data of large impact structures. Melting and recrystallization of the carbonate melt with formation of intermediate phases and calcite were experimentally established. Formation of impact glass from the clay constituent of the protolith were revealed, and transformation of the carbonaceous substance were produced.

Keywords: impact process, carbonate substance, glass, transformation, laser treatment, Raman spectroscopy.

Введение

Горные породы интенсивно преобразуются при больших ударных нагрузках. Динамические ударные волны, являющиеся причиной ультравысоких давлений и температур, приводят к деформации, трансформации, плавлению и испарению вещества мишени [5, 9]. Преобразование плотных метаморфических пород изучено весьма детально, они несут явные следы ультравысокобарических изменений, включая образование высокобарических минералов [3–5]. В тоже время остается не до конца ясной реакция карбонатных пород на высокие давления и температуры. Понимание процесса преобразования известняка и существенно карбонатных силикатных пород при импактном метаморфизме, а также выявление конечных продуктов является необходимым условием для распознавания маркера ударных структур в богатых карбонатным матриксом породах мишени.

Воспроизведение импактного процесса в лабораторных условиях дает возможность изучить механизм преобразования вещества природных объектов, под-

верженных интенсивному ударному воздействию [9]. Эксперименты по ударному сжатию в условиях лаборатории, как правило, производятся посредством ударных механизмов с использованием в качестве стартовых материалов взрывчатых веществ [1], а также путем механического импульса. В то же время аналогом природных импактных процессов на микроуровне может служить локальное лазерное воздействие на поверхность исследуемого образца. Подобное экспериментальное моделирование широко применяется в зарубежной практике [6, 7], особенно активно в последние годы.

Лазерная обработка относится к локальным методам термического воздействия с помощью высококонцентрированных источников нагрева. При воздействии миллисекундного лазерного излучения на поверхности вещества возникают сверхвысокие температуры (порядка нескольких тысяч K) за счет большой плотности энергии излучения ($6 \cdot 10^5$ Вт/см²) и скоротечности времени воздействия импульса (0.5 мс). Возникает чрезвычайно высокая концентрация энергии в микрообъеме приповерхностного слоя, что приводит к переходу

ду вещества в плазменное состояние. При расширении плазмы в приповерхностной области возникают очень большие давления — до 400 ГПа и выше, как при взрыве [2]. Условия, возникающие в ходе экспериментальной работы, близки по своим физическим параметрам к ударному метаморфизму [8].

В данной работе мы приводим результаты экспериментального моделирования импактного процесса пород карбонатного состава. Полученные данные являются необходимыми для понимания процессов импактного преобразования известняков подложки с незначительной силикатной составляющей.

Материалы и методы

В качестве материала для экспериментального моделирования был использован углеродсодержащий глинистый известняк из пород мишени Карской астроблемы (Пай-Хой). Для исследований изготавливались пластины размером около $1.5 \times 1.5 \text{ см}^2$. Во избежание процессов окисления во время воздействия лазерного излучения на вещество образец помещали в заполненный инертной средой аргона сосуд, который устанавливали на кронштейн на расстоянии 0.5 м от рубинового лазера ГОР-100М, и производили облучение образца (рис. 1). Зона воздействия имела размеры около $3 \times 2 \text{ мм}^2$ (рис. 2).

Изучение продуктов преобразования проводилось в ЦКП «Геонаука» локальными методами исследования — рамановской спектроскопией (LabRam HR800,

Horiba Jobin Yvon) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) в совокупности с микрозондовым анализом (Tescan Vega LMN (Чехия) с энергодисперсионным детектором X-MAX, Oxford Instruments, аналитик С. С. Шевчук). Условия регистрации спектров комбинационного рассеяния: He-Ne-лазер ($\lambda = 488 \text{ нм}$, мощность — 1.2 мВт), решетка спектрографа — 600 ш/мм, конфокальное отверстие — 300 мкм, щель спектрометра — 100 мкм, время экспозиции спектра комбинационного рассеяния — 10 с, количество циклов накопления сигнала в участке спектра — 3, диапазон регистрации спектров — $100\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Спектры регистрировались при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Интенсивное преобразование поверхности хорошо выявляется как оптическими методами (рис. 2), так и с помощью сканирующей электронной микроскопии. Последняя позволила зафиксировать существенные морфологические изменения в области лазерного воздействия (рис. 3, а). Условно выделяются три зоны — неизменная, слабоизмененная и интенсивно преобразованная.

Неизменная область представлена плотно срастающимися кристаллами кальцита ромбоэдрической и неправильной формы размером от 10 до 100 мкм (рис. 3, б). В зоне слабого преобразования наблюдаются округлые очертания и нечеткую морфологию зерна кальцита. В наиболее преобразованной зоне вещество

Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. The experimental setup

Рис. 2. Углеродсодержащий известняк после лазерного воздействия (выделенная область)

Fig. 2. The carbonaceous limestone after laser treatment (marked area)

имеет кораллоподобную морфологию, которая хорошо выделяется на фоне неизменной области (рис. 3, с). По данным энергодисперсионного анализа преобразованное вещество имеет нестехиометричный состав: Ca — 11 %, C — 35 %, O — 54 %.

В ходе спектроскопических исследований нами установлено, что исходный кальцит (неизменная зона) и продукты шокового воздействия имеют разные спектроскопические характеристики. Спектр исходного вещества характеризуется набором типичных полос кальцита $280, 714, 1087 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4, а), а для зоны слабого преобразования наблюдается увеличение ширины полос и смещение рамановского сдвига полос кальцита в сторону меньших значений (таб. 1), что свидетельствует об уменьшении степени структурного упорядочения вещества (рис. 4, б) [11].

В наиболее интенсивно преобразованной области вещества его спектры характеризуются сильной люминесценцией, для них характерны полосы 252, 364, 3620

Рис. 3. Морфологические особенности поверхности образца по данным СЭМ: а — общий вид преобразованной области; б — неизменная область карбоната, представленная кристаллами кальцита; с — интенсивно преобразованное вещество карбоната с кораллоподобной морфологией; д — общий вид застывшего импактного расплава анортитового состава

Fig. 3. Morphological features of the sample surface, SEM data: а — overview of the transformed region; б — unchanged region of carbonate, represented by calcite crystals; с — intensely transformed carbonate substance with coral-like morphology; д — overview of the solidified impact melt of anorthite composition

см⁻¹, которые идентифицируются по базе данных RUFF как минерал портландит (Ca(OH)₂) (рис. 4, с). Следует отметить, что в исходной породе данный минерал не был обнаружен ранее. Выявление данной фазы может быть объяснено тем, что при термическом воздействии более 1000 °С на карбонат кальция (кальцит) происходит его разложение на компоненты: оксид кальция (CaO) и газообразный диоксид углерода (CO₂) (реакция 1). При этом следует отметить, что оксид кальция не был зафиксирован в продуктах преобразования микронзондовым анализом. Это можно объяснить тем, что CaO имеет высокую реакционную способность и уже в момент извлечения образца из инертной среды он вступает в реакцию с парами воды, содержащимися в атмосфере воздуха (реакция 2). При взаимодействии оксида кальция и атмосферной воды образуется гидроксид кальция (портландит), что и было зафиксировано спектроскопией комбинационного рассеяния света.

В ходе дальнейших спектроскопических исследований нами было обнаружено, что при высоких мощностях возбуждающего лазерного излучения происходит нагрев портландита. Под нагревом Ca(OH)₂ вступает в

реакцию с углекислым газом воздуха с последующим образованием кальцита (реакция 3), т. е. происходит формирование новообразованного кальцита (рис. 5). Последовательность фазовых трансформаций преобразования кальцита при импактном воздействии можно представить следующим образом:

Таким образом, наблюдая изменения и теоретически рассматривая возможные реакции с карбонатом кальция при экспериментальном импактном воздействии, приходим к тому, что в астроблемах имеется низкая вероятность обнаружить CaO, учитывая сильную обводненность импактитов астроблем и высокие остаточные температуры. При этом все условия для его образования при импактном метаморфизме как промежуточного продукта существуют, но из-за высокой реакционной способности оксид кальция переходит в портландит. За счет высоких остаточных постимпак-

Рис. 4. КР-спектры различных областей воздействия: а — исходной (кальцит высококристаллический), б — частично преобразованной (слабоупорядоченный кальцит), с — интенсивно преобразованной (портландит)

Fig. 4. Raman spectra of different regions of exposure: а — initial (calcite highly crystalline), б — partially transformed (weakly ordered calcite), с — intensely transformed (портландит)

Рис. 5. Рамановские спектры: а — портландита исходного; б — портландита измененного; с — кальцита новообразованного. Стрелкой указана последовательность изменений «in situ» с ростом энергии возбуждающего излучения от 1.2 до 60 мВт соответственно

Fig. 5. Raman spectra: а — portlandite (initial); б — portlandite (altered); с — calcite (newly formed). The arrow indicates the sequence of changes «in situ» with an increase in the energy of the exciting radiation from 1.2 to 60 mW, respectively

Таблица 1. Характеристики КР-спектров для исходного, измененного и новообразованного кальцита (FWHM — ширина полосы на полувысоте)

Table 1. Characteristics of Raman spectra for the initial, altered and newly formed calcite (FWHM — full width at half maximum)

	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	FWHM, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	FWHM, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	FWHM, cm^{-1}
Исходный \ Initial CaCO_3	282	12	714	5	1089	5
Измененный \ Altered CaCO_3	279	20	711	14	1082	38
Новообразованный \ Newly formed CaCO_3	280	30	710	10	1076	15

Таблица 2. Данные КР-спектров УВ до и после лазерного воздействия (FWHM — ширина полосы на полувысоте)

Table 2. Data of Raman spectra for carbon before and after exposure (FWHM — full width at half maximum)

	D полоса D band		G полоса G band		I_{D1}/I_G
	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	FWHM, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	FWHM, cm^{-1}	
УВ исходное \ Initial carbon	1350	47	1588	48	2.4
УВ в зоне воздействия \ Carbon in exposure zone	1350	52	1583	43	1.1

Рис. 6. Углеродное вещество: а — в области без воздействия, б — в преобразованной области
Fig. 6. Carbon: a — in the area without exposure, b — in the transformed area

тных температур происходит формирование новообразованного карбоната кальция из промежуточного продукта — гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

При дальнейшем детальном исследовании зоны воздействия в известняке с помощью сканирующей электронной микроскопии нами были обнаружены редкие выделения стекла неправильной формы, размером около $40 \times 25 \text{ мкм}$ (рис. 3, d), которые образовались за счет содержания силикатных компонент в матрице известняка. Стекло имеет плавные очертания, его поверхность характеризуется изометричными порами разного размера — от 1 мкм до 5 мкм, что свидетельствует о полном плавлении исходного вещества с выделением газовой фазы. Химический состав расплава нестехиометричный, достаточно однородный, имеющий преимущественно анортитовый состав ($\text{CaO} — 58.2$, $\text{SiO}_2 — 20.6$, $\text{Al}_2\text{O}_3 — 11.7$, $\text{MgO} — 2.2$, $\text{K}_2\text{O} — 0.69 \%$). При этом, по данным микрозондового анализа, наблюдается завышение компоненты CaO относительно анортита. Вероятнее всего, это связано с синхронным плавлением глинистой компоненты и разложением карбоната кальция на CaO и CO_2 с последующим частичным захватом CaO алюмосиликатным расплавом.

В матрице карбоната встречаются также обломки углеродного вещества с содержанием углерода 98.8 %

(рис. 6). В ходе спектроскопических исследований нами установлено, что исходное и преобразованное углеродное вещество имеет различные спектроскопические характеристики (табл. 2). В случае исходного вещества наблюдается спектр шунгитоподобного углерода, а спектр из зоны воздействия свидетельствует о произошедшем процессе упорядочения структуры углеродного вещества, что привело к графитизации.

Разложение КР-спектров на составляющие с использованием свертки функций Лоренца и Гаусса, а также ее подробный анализ позволяет сделать следующие выводы. Сдвиг G-полосы в сторону уменьшения волнового числа от 1589 до 1582 см^{-1} и уменьшение ее полуширины от 48 до 43 см^{-1} , а также уменьшение значения I_{D1}/I_G от 2.4 до 1.1 свидетельствуют о том, что в ходе термобарического воздействия происходит трансформация исходного углеродистого вещества в поликристаллический графит.

По КР-спектрам оценены размеры кристаллитов новообразованного поликристаллического графита по формуле [7]:

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_i^4 \left(\frac{I_{D1}}{I_G} \right)^{-1},$$

где L_a — размер кристаллитов в плоскости (002).

В целом размер кристаллитов La в углеродном веществе заметно увеличивается — от 4 нм в исходной области до 12 нм в области воздействия лазерного излучения.

Заключение

В результате детального анализа продуктов, образованных при проведённом экспериментальном моделировании импактного воздействия по глинистому известняку посредством импульсного лазерного воздействия, нами установлено плавление и раскристаллизация карбонатного расплава с образованием промежуточных фаз и кальцита. Глинистая же компонента в данных условиях претерпевает плавление и стеклование. Проведенные эксперименты показали, что кальцитовый расплав в отличие от силикатного кристаллизуется исключительно быстро, при этом финальным продуктом является новообразованный кальцит, что затрудняет выявление стадии плавления карбоната в природных импактных объектах. При отсутствии примеси силикатов и алюмосиликатов в карбонатных породах мишени признаки импактного преобразования весьма затухают и могут проявляться только в виде реликтовых промежуточных продуктов преобразования карбоната. Хотя в случае мощного перекрытия вышележащими толщами могут сохраняться и явные признаки плавления карбонатов [10].

Результаты исследований имеют важное значение для изучения астроблем, поскольку породы осадочного чехла чаще всего подвергаются импактному воздействию. Полученные стекла могут быть своеобразным эталоном для сравнения с продуктами импактного преобразования при реконструкции природных процессов.

Авторы выражают благодарность Т. Г. Шумиловой за научные консультации. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 17-17-01080.

Литература

1. Боримчук Н. И., Зелявский В. Б., Курдюмов А. В., Островская Н. Ф., Трефилов В. И., Ярош В. В. Механизм прямых фазовых превращений сажи и угля в алмаз при ударном сжатии // ДАН СССР. 1991. Т. 321. №1. С. 95–98.
2. Григорьянц А. Г., Сафонов А. Н. Лазерная техника и технология. М.: Высшая школа, 1987. 191 с.
3. Лютоев В. П., Юшкин Н. П., Тихомирова Н. С. Минералогические свидетельства карского импактного процесса // Минеральный мир: структура, разнообразие, конституция минералов, кристаллогенезис и минералообразование, биоминеральные взаимодействия, эволюция минералообразующих процессов / Под ред. Н. П. Юшкина, С. К. Кузнецова. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 354.
4. Масайтис В. Л., Машчак М. С., Райхлин А. И., Селивановская Т. В., Шафрановский Г. И. Алмазональные импактиты Попигайской астроблемы. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.
5. Масайтис В. Л., Гневусhev М. А., Шафрановский Г. И. Минеральные ассоциации и минералогические критерии генезиса астроблем // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1979. 4. 108. Вып. 3. С. 257–253.
6. Boustie M., Berthe L., T. de Resseguier, Arrigoni M. Laser shock waves: fundamentals and applications. 1st International Symposium on Laser Ultrasonics: Science, Technology and Applications. 2008. Montreal, Canada.
7. Langenhorst F. Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations. Bulletin of the Czech Geological Survey. Vol. 77. No. 4. 265–282, 2002.
8. Langenhorst F., Stöffler D. Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observations and theory // Meteoritics. 1994. V. 29. P. 155–181.
9. Melosh H. J. Impact cratering, a geological process. Oxford University Press. New York. 1989. 245 p.
10. Osinski G. R. Impact glasses in fallout suevites from the Ries impact structure, Germany: An analytical SEM study. Meteoritics & Planetary Science 38. 2003. No. 11. 1641–1667.
11. Schmid T., and Dariz P. Shedding light onto the spectra of lime: Raman and luminescence bands of CaO, Ca(OH)₂ and CaCO₃. J. Raman Spectroscopy. 2014. V. 46. P. 141–146. DOI: 10.1002/jrs.4622.

References

1. Borimchuk N. I., Zelyavskiy V. B., Kurdyumov A. V., Ostrovskaya N. F., Trefilov V. I., Yarosh V. V. *Mekhanizm pryamykh fazovykh prevrashcheniy sazhi i uglya valmaz pri udarnom szhatii* (The mechanism of direct phase transformations of soot and coal into diamond under shock compression). DAN USSR, 1991, V. 321, No. 1, pp. 95–98.
2. Grigor'yants A. G., Safonov A. N. *Lazernaya tekhnika i tekhnologiya* (Laser technique and technology). Moscow: Vysshaya shkola, 1987, 191 pp.
3. Lyutoyev V. P., Yushkin N. P., Tikhomirova N. S. *Mineralogicheskiye svidetelstva karskogo impaktnogo protsesssa* (Mineral features of the Kara's impact process). *Mineralnyy mir: struktura, raznoobrazie, konstitutsiya mineralov, kristallogenezis i mineraloobrazovaniye, biomineral'nyye vzaimodeystviya, evolyutsiya mineraloobrazuyushchikh protsessov*. Eds. N. P. Yushkin, S. K. Kuznetsov. Syktivkar: Geoprint, 2012, pp. 354.
4. Masaytis V. L., Mashchak M. S., Raykhlin A. I. Selivanovskaya T. V., Shafranovskichy G. I. *Almazonostnyye impaktity Popigayskoy astroyblemy* (Diamond-containing impactites of the Popigai astrobleme). St. Petersburg: VSEGEI, 1998, 179 pp.
5. Masaytis V. L., Gnevushev M. A., Shafranovskiy G. I. *Mineralnyye assotsiatsii mineralogicheskiye kriterii genezisa astroyblem* (Mineral associations and mineralogical criteria of astroblems genesis). *Zapiski vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva*. 1979, 108, No.3, pp. 257–253.
6. Boustie M., Berthe L., T. de Resseguier, Arrigoni M. Laser shock waves: fundamentals and applications. 1st International Symposium on Laser Ultrasonics: Science, Technology and Applications, 2008, Montreal, Canada.
7. Langenhorst F. Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations. Bulletin of the Czech Geological Survey, 2002, V. 77, No. 4, pp. 265–282.
8. Langenhorst F., Stöffler D. Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observations and theory. Meteoritics, 1994, V. 29, pp. 155–181.
9. Melosh H. J., Impact cratering, a geological process. Oxford University Press, New York, 1989, 245 p.
10. Osinski G. R. Impact glasses in fallout suevites from the Ries impact structure, Germany: An analytical SEM study. Meteoritics & Planetary Science 38, 2003, No. 11, pp. 1641–1667.
11. Schmid T. & Dariz P. Shedding light onto the spectra of lime: Raman and luminescence bands of CaO, Ca(OH)₂ and CaCO₃. J. Raman Spectroscopy. 2014, V.46, pp. 141–146. DOI: 10.1002/jrs.4622.