

**Е. С. Сергиенко, канд. физ.-мат. наук, доц.**

**А. А. Костеров, канд. физ.-мат. наук, доц.**

**С. Ю. Янсон, канд. геол.-минерал. наук**

**В. В. Карпинский**

(СПбГУ, г. Санкт-Петербург)

**П. В. Харитонский, д-р физ.-мат. наук, проф.**

**Ю. А. Аникиева, студ.**

(СПбГЭУ «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург)

**И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.**

**Л. Ф. Папко, канд. техн. наук, доц.**

(БГТУ, г. Минск)

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ  
ИСКУССТВЕННЫХ АНАЛОГОВ ИМПАКТНЫХ  
ОБРАЗОВАНИЙ АСТРОБЛЕМЫ ЖАМАНШИН**

Железо в двух- и трехвалентной форме, а реже – в металлической, входит в состав многих минералов и горных пород и его валентное и структурное состояние является отражением условий их образования и дальнейшего существования. В данной работе выполнены исследования магнитных (гистерезисных), как наиболее чувствительных по отношению к железосодержащей фазе, свойств, искусственных аналогов импактных расплавов.

Изучение метеоритных (импактных) кратеров на Земле (астроблем) представляет особый интерес в области геонаук. Эти объекты фактически моделируют протекание процессов дифференциации планетного вещества, что при воссоздании ранней истории Земли, например, может давать весьма ценную информацию. Немаловажным аспектом исследования астроблем является построение сценария конкретного импактного события, воссоздания механизмов взаимодействия малого космического тела с поверхностью Земли; возникающих при этом региональных геоморфологических, тектонических, геофизических процессов. В решении этих проблем важную часть занимает анализ петрологических характеристик особых горных пород, возникающих при импактном ударе.

Импактное событие, по сути, является уникальной природной лабораторией по созданию объектов, представляющих собой матрицу стекла с рассеянными в ней атомами, ионами и кристаллическими фазами железа. Одна из важнейших характеристик коптогенеза в части формирования импактных расплавов, стекол – изменения валентного

и структурного состояния железа вследствие неизбежного протекания окислительно-восстановительных реакций. Воссоздание природных многопараметрических условий образования железосодержащих фаз в силикатной матрице должно способствовать развитию технологий получения магнитных веществ с заданными свойствами и разработке технологий получения магнитных материалов на основе стекла и керамики.

Образование импактных стекол происходит при соударении Земли и малого космического тела (астероида, метеороида), когда кинетическая энергия преобразуется в механическую и тепловую. Процесс породообразования включает дробление, плавление и испарение вещества, а затем конденсацию пара, кристаллизацию расплава, частичную перекристаллизацию, перемещение и отложение продуктов дробления. Очевидно, что воспроизведение ударного метаморфизма в лабораторных условиях является весьма сложной задачей из-за высокой плотности энергии, крайне высоких параметров (температуры и давления) и весьма малых величин характерного времени протекания процесса. Судя по литературным данным, экспериментов по воспроизведению плавления минералов и горных пород в момент импактного события, их последующего стеклования и кристаллизации, в применении к формированию железосодержащей фазы практически не ставилось.

Исследованию магнитных частиц в стекольных матрицах посвящены многие публикации. Например, работы о результатах создания в стеклах наночастиц ферритов, которые формировались при высоких концентрациях парамагнитных оксидов в исходном материале [Sheweta, 1967 и др.]. Однако, всегда существует проблема диагностики реального состояния частиц и характера их распределения в аморфной матрице, что ограничивает возможность оптимизации стекол с заданными значениями функциональных свойств.

Основной целью проводимых нами исследований является создание и исследование искусственных аналогов стекол импактного происхождения с использованием горных пород различного генезиса и с применением различных режимов охлаждения расплава. В основе идеи лежит предположение, что эти модельные образцы могут воспроизводить наиболее характерные черты природных стекол в отношении их состава; размеров, морфологии и магнитных состояний железосодержащей фазы.

В качестве объектов-прототипов были выбраны импактные стекла астроблемы Жаманшин (Казахстан). В этом кратере присутствует ряд импактных стекол – от «тектитоподобных» (микроиргизиты и иргизиты), до импактных расплавов, как массивных (тагамиты), так и бомб

(жаманшиниты), а также зювитов [Флоренский, 1980; Данилин и др. 1980]. Их образование с геологической точки зрения происходило «мгновенно», но в то же время характеризовалось различными параметрами формирования. Быстро сменяющиеся фазы кратерообразования (сжатие, экскавация и модификация) и меняющиеся при этом окислительно-восстановительные условия позволили сформироваться в них разнообразной железосодержащей компоненте – от включений ионов железа в стекляннй матрице до минеральных единиц субмикронных и микронных размеров.

Уникальной особенностью кратера Жаманшин является сложное геологическое строение мишени. Кварцито-сланцы (хлоритовые и углистые) с карбонатными жилами на западе-северо-западе; андезиты с включением известняков, песчаников на востоке-юго-востоке; все перекрыто чехлом мел-палеогеновых отложений (глины, песчаники, кварциты, пески с прослоями фосфоритов – псаммит-алеврит-пелитовая осадочная порода).

В качестве исходного материала для создания искусственных аналогов импактных стекол использовались горные породы цокольного комплекса (мишени) астроблемы Жаманшин – андезиты (And), сланцы (Sha) и псаммит-алеврит-пелитовая осадочная порода (Cla, Ss). Эксперименты по плавлению пород проводились на кафедре технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета (БГТУ) в газовой пламенной печи при температуре  $\sim 1500^{\circ}\text{C}$  в корундовых тиглях. Раздробленные на фрагменты менее  $1\text{ см}^3$  исходные породы помещались в корундовые тигли, нагревались в печи до максимальной температуры, при которой выдерживались около 2–3 часов. Общее количество расплава составляло порядка 100 мл для каждой пробы. После извлечения из печи расплав немедленно разделялся на порции, каждая из которых остывала в различных условиях: (1) образцы с идентификатором W – грануляция резким охлаждением в воду (длительность остывания  $\sim 1\text{ с}$ , объем расплава  $\sim 25\text{ см}^3$ ); (2) образцы с идентификатором P – застывание на стальной плите (длительность остывания  $\sim 10^2\text{ с}$ , объем расплава  $\sim 25\text{ см}^3$ ); (3) образцы с идентификатором C – остывание в тигле (длительность остывания  $\sim 10^3\text{ с}$ , объем расплава  $\sim 45\text{ см}^3$ ); (4) образцы с идентификатором F – остывание в печи (длительность остывания  $\sim 10^6\text{ с}$ , объем расплава  $\sim 75\text{ см}^3$ ).

Здесь надо отметить, что температуры, доступные для проведения экспериментов (около  $1500^{\circ}\text{C}$ ), с одной стороны, не воспроизводят полностью условия, возникающие при импактном событии. Однако, они могут охватывать один из важнейших температурных интервалов, в котором происходят основные процессы стеклования и кристаллизации.

По оценкам В. Л. Масайтиса [Масайтис, 1983] температурный диапазон полного плавления кристаллических пород составляет 1200–3000 °С, а частичного плавления с образованием многих характерных импактных расплавных пород – 900–1500 °С.

Лабораторные эксперименты осуществлялись на оборудовании Научного парка СПбГУ. Основной способ изучения железосодержащей фазы образцов – магнитометрия. А именно, в данной работе измерялись параметры петель магнитного гистерезиса (вибрационный магнитометр LakeShore 7410). Структурно-фазовый состав образцов определялся методом сканирующей электронной микроскопии. Использовались система со сфокусированными электронным и ионным зондами QUANTA 200 3D (FEI) с аналитическим комплексом Pegasus 4000 (EDAX) и настольный растровый электронный микроскоп-микроанализатор TM 3000 (HITACHI).

В процессе магнитометрических экспериментов для оценки концентрации, определения магнитных состояний (доменной структуры и магнитной жесткости) ферромагнитной фазы образцов определялись параметры петель гистерезиса:  $M_s$  – магнитный момент насыщения,  $M_{rs}$  – остаточный магнитный момент насыщения,  $H_c$  – коэрцитивная сила,  $H_{cr}$  – остаточная коэрцитивная сила. Данные представлены в таблице.

#### Параметры петель гистерезиса изученных образцов искусственных стекол

Образец	$M_s, \text{Am}^2/\text{kg}$	$M_{rs}, \text{Am}^2/\text{kg}$	$H_c, \text{mT}$	$H_{cr}, \text{mT}$	Комментарии
1	2	3	4	5	6
Андезит					
AndW	0.02658	0.00227	1.02	14.27	
AndP	0.00696	0.0014	19.83	37.51	
AndC	0.04313	0.00242	10.20	32.93	
AndF	0.00511	0.00114	37.24	134.1	
AndF <sub>K</sub>	0.2055	0.00993	41.74	652.5	
Сланцы					
ShaW	0.305	0.07158	2.87	7.59	
ShaP	–	–	–	–	Нет образца
ShaC	–	–	–	–	Гистерезиса нет
ShaF	1.108	0.07838	6.50	57.34	
ShaF <sub>K</sub>	4.598	1.298	18.50	33.93	
Псаммит-алеврит-пелитовая осадочная порода					
ClaW	–	–	–	–	Нет образца
ClaP	–	–	–	–	Нет образца
ClaC	–	–	–	–	Гистерезиса нет
ClaF	0.3011	0.07821	52.64	111.7	
ClaF <sub>K</sub>	0.2061	0.02582	47.41	286.5	
SsW	–	–	–	–	Нет образца

1	2	3	4	5	6
SsP	–	–	–	–	Нет образца
SsC	5.114	2.3	19.25	27.67	
SsC <sub>к</sub>	5.076	0.2046	0.16	27.66	

При плавлении различных пород мишени астроблемы Жаманшин выяснено, что наибольшей плавкостью обладают вулканогенно-осадочные породы восточной-юго-восточной части кристаллического фундамента (андезиты). Для них был получен не сильно вязкий осветленный полный расплав, из которого удалось изготовить образцы стекла всех видов: AndW, AndP, AndC, AndF. Для пород западной-северо-западной части кристаллического фундамента (сланцы) и перекрывающего осадочного чехла (псаммит-алеврит-пелитовая осадочная порода) характерно не полное, а частичное плавление, но с образованием довольно значительного количества стекла. Расплав при этом обладал сильной вязкостью, а для пород осадочного чехла еще и значительной пористостью (вспененностью). Для этого исходного материала были получены следующие образцы: ShaW, ShaC, ShaF, ShaFK, ClaC, ClaF, ClaFK, SsC, SsC<sub>к</sub>. Здесь отдельно выделены образцы с индексом К, взятые на границе раздела сред расплав/воздух, где образовывалась «корочка».

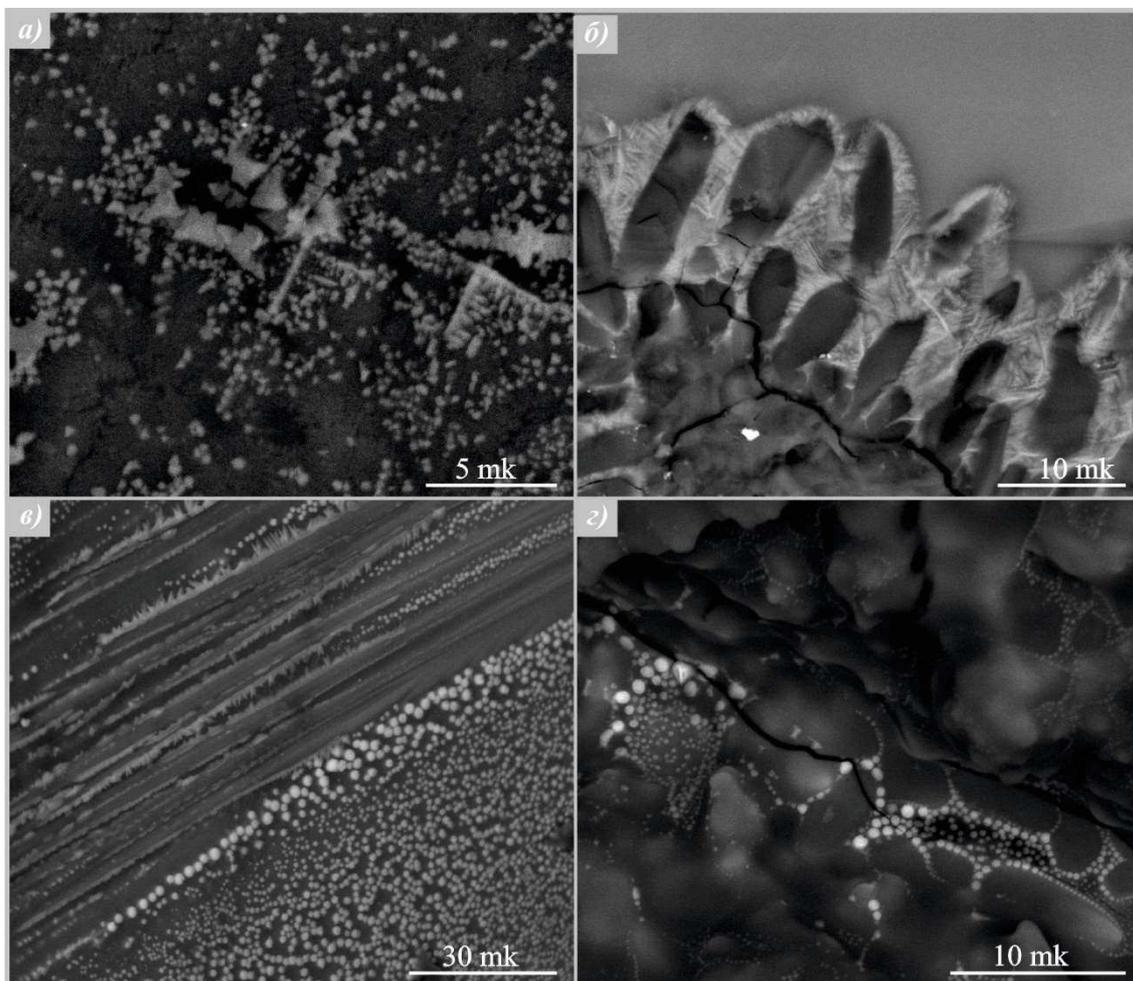
Анализ величин и динамики изменений гистерезисных характеристик для различных режимов и исходного материала плавки позволяет установить следующие тенденции.

Формирование железосодержащей фазы происходит не одинаково для различных режимов стеклования и кристаллизации расплава и зависит не только от скорости остывания, но также от окислительно-восстановительных условий.

При охлаждении в воду (минимальная длительность остывания с одновременным сильным градиентом температур на границе раздела сред – расплав/вода) железосодержащая составляющая общего состава пробы успевает сформироваться, по-видимому, в виде кристаллов оксидов железа (ферримагнетиков), размеры которых могут превышать критический объем однодоменности (случай AndW).

Одновременно, это может быть отражением наличия сильных взаимодействий между более мелкими псевдооднодоменными и однодоменными ферримагнитными (возможно, и суперпарамагнитными) частицами (случай ShaW). При охлаждении на стальной плите (длительность остывания увеличивается по сравнению с предыдущим случаем, но при этом составляет не более минуты) мы имеем минимальное содержание ферримагнитного материала в образце.

Этот режим отличается от других сравнительно быстрым остыванием с одновременным отсутствием резких градиентов температур на границе сред (расплав/воздух). Остывание в тигле и, тем более, в печи формирует материал резко неоднородный по количеству и структурно-фазовому состоянию железосодержащей составляющей.



- Рисунок – SEM изображения образцов искусственных стекол:**
- a) скелетные кристаллы с переходом к полногранным формам, образовавшиеся на поверхности раздела сред вода-расплав (AndW);**
  - b) скелетные формы оксидов железа на поверхностях кристаллов кварца в стеклянной матрице (ShaC);**
  - v) эмульсионные выделения и зародыши скелетных микролитов на поверхности стекла (ClaF);**
  - z) частично оплавленная поверхность с «эмульсионными каплями» оксидов железа (SsC)**

На диаграмме Дея образцы, взятые с поверхности (части образца с границы раздела сред расплав/воздух), обнаруживают более сильно-магнитное и магнито жесткое поведение.

При том, что для образцов ShaC, ClaC явление гистерезиса не наблюдается, все железо находится в парамагнитном состоянии. Это может говорить о том, что основная объемная доля железосодержащих фаз в ферримагнитном состоянии формируется на границах раздела сред.

Это подтверждают микроскопические исследования, которые показали, что железосодержащая фаза возникает, в большинстве случаев, в виде капель на поверхности, граничащей с воздухом при застывании расплава; в образцах из андезита и сланцев при этом образуются скелетные микролиты (рисунок).

Работа поддержана фондом РФФИ (грант 18-05-00626).

Исследования проведены на оборудовании Научного парка СПбГУ (РЦ ММ, РЦ ИТКН).

### Литература

1. Данилин, А. Н. Геология астроблем / А. Н. Данилин, В. Л. Масайтис, М. С. Мащак. – Л.: Недра, 1980. – 232 с.
2. Масайтис, В. Л. Структуры и текстуры взрывных брекчий и импактитов / В. Л. Масайтис. – Л.: Недра, 1983. – 159 с.
3. Флоренский, П. В. Метеоритный кратер Жаманшин / П. В. Флоренский. – М.: Наука, 1980. – 125 с.
4. Day, R. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence / R. Day, M. Fuller, V. A. Schmidt // *Phys. Earth Planet. Inter.* – 1977. – V. 13, № 4. – P. 260–267.
5. Show, R. R. Superparamagnetic behavior of  $MnFe_2O_4$  and  $\alpha-Fe_2O_3$  precipitated from silicate melts / R. R. Show // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1967. – Vol. 50. – P. 297–302.