

## ФОРМИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗЫ В СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГАХ ИМПАКТНЫХ РАСПЛАВОВ

Сергиенко Е.С.<sup>1</sup>, Костеров А.А.<sup>1</sup>, Сухаржевский С.М.<sup>1</sup>, Никитина А.В.<sup>1</sup>, Янсон С.Ю.<sup>1</sup>, Левицкий И.А.<sup>2</sup>, Папко Л.Ф.<sup>2</sup>, Харитонский П.В.<sup>3</sup>, Крехов А.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, e.sergienko@spbu.ru

<sup>2</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Беларусь, levitskii@belstu.by

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
имени В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, peterkh@yandex.ru

**Мотивация.** Всестороннее изучение железосодержащих минералов в импактных стеклах и их искусственных аналогах представляет несомненный интерес как в области наук о Земле, так и в контексте бурно развивающегося применения магнитных веществ и материалов в современной науке и технике. 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.

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 импактных стекол в отношении их состава, размеров, морфологии и магнитных состояний железосодержащей фазы.

Магнитные свойства горных пород обусловлены наличием в них железа (кларк железа в земной коре ~ 4.65 масс. %) в разных зарядовых состояниях и различной степени агрегации (от рассеянного по матрице вещества состояния до самостоятельных металлических выделений).

Импактное событие, по сути, является уникальной природной лабораторией по созданию материалов, представляющих собой матрицу стекла с рассеянными в ней атомами и ионами железа. Его структурное положение и зарядовое состояние являются отражением условий возникновения и дальнейшей истории жизни такого импактного новообразования.

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 про-

текания 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. Хотя 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 [Show, Heasley, 1967; Šesták, 1983; Tsang et al., 1996; Hoell et al., 2000; Li et al., 2000; Mandal et al., 2002].

**Прототипы.** В качестве объектов-прототипов были выбраны импактные стекла астроблемы Жаманшин (Казахстан). Это одна из самых молодых (время события оценивается по данным многочисленных определений возраста импактных стекол различными методами от 0.75 до 1.1 млн лет) и хорошо сохранившихся астроблем. В кратере присутствует целый 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 железосодержащей магнитной компоненте – от включений ионов железа в стеклянной матрице до минеральных единиц субмикронных и микронных размеров [Сергиенко и др., 2019; Starunov et al., 2019]. При этом проблема происхождения и онтогенеза иргизитов (одного из разновидностей импактных стекол метеоритного кратера Жаманшин, Казахстан) является наиболее интересной, так как обсуждается с момента открытия этой импактной структуры, в 1970-х годах 20 века), но до сих пор остается не до конца решенной.

**Эксперименты по плавлению пород.** Эксперименты по плавлению пород проводились на кафедре технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета (БГТУ) в газовой пламенной печи при температуре  $\sim 1500$  °С. В качестве исходного материала использовались горные породы цокольного комплекса астроблемы Жаманшин (андезиты, глинистые породы, сланцы, кварцито-песчаники, пески) и базальты Ровенского месторождения (Украина). Базальты были выбраны в качестве реперных пород, плавление которых широко применяется в различных областях, для них хорошо известны параметры технологических процессов. После извлечения из печи расплав немедленно разделялся на порции, каждая из которых остывала в различных условиях: грануляция резким охлаждением в воду (длительность остывания  $\sim 1$  с), застывание на стальной плите (длительность остывания  $\sim 10^2$  с), остывание в тигле (длительность остывания  $\sim 10^3$  с), остывание в печи (длительность остывания  $\sim 10^6$  с).

**Методы исследования.** Исследования магнитных свойств образцов включали проведение измерений остаточной намагниченности, определение параметров петель магнитного гистерезиса и кривых остаточного намагничивания (магнитометр Quantum Design MPMS 3, вибрационный магнитометр Lake Shore 7410), определение доменного состояния магнетика образцов. Особое внимание уделялось низкотемпературной магнитометрии в диапазоне температур 1.8–300 К. Это эффективный метод идентификации магнитных минералов – носителей естественной остаточной намагниченности (ЕОН); он позволяет также характеризовать минералы, которые магнитно упорядочиваются при низких температурах, и незаменим, когда требуется охарактеризовать суперпарамагнитную фракцию. Использовался следующий протокол измерений: остаточная намагниченность ( $J_r$ ), созданная в поле 5 Тл при 1.8 К после охлаждения в нулевом (zero field cooling, ZFC) и в сильном (5 Тл, field cooling, FC) магнитном поле, затем измерялась в ходе нагрева до 300 К в нулевом поле.

В качестве одного из ведущих методов исследования нами был выбран метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (спектрометр ЭПР Bruker Elexsys E580), обладающий высокой чувствительностью к изменениям свойств парамагнитных ионов в зависимости от их зарядового состояния, нахождения в структуре вещества и взаимодействий, в которых они или их совокупность принимают участие и тем самым определяют ферри-, ферро- и антиферромагнитные свойства, а также явление суперпарамагнетизма.

Для определения качественного и количественного фазового состава образцов использовался метод порошковой дифрактометрии (настольный порошковый дифрактометр Bruker D2 Phaser с медным и кобальтовым анодом).

**Результаты.** Магнитометрические эксперименты показали, что при 1.8 К образцы приобретают заметную остаточную намагниченность, которая закономерно увеличивается с уменьшением скорости остывания расплава. Одновременно растет ее температурная стабильность. Тем не менее, даже для наиболее медленно остывавших образцов основная часть  $J_r$  (5 Тл, 1.8 К) разрушается ниже 30 К. Соответственно, при комнатной температуре образцы обладают суперпарамагнитными свойствами и не несут остаточной намагниченности.

По результатам проведенных нами ЭПР-исследований характера вхождения  $Fe^{3+}$  в синтетические аналоги импактных расплавов, установлено что: (i) валовое содержание парамагнитного железа в пробах зависит от состава пород-мишеней; (ii) минимальные количества  $Fe^{3+}$  характерны для образцов с промежуточной скоростью охлаждения расплава – десятки секунд; (iii) максимальные значения содержания  $Fe^{3+}$  свойственны образцам, которые остывали мгновенно – доли секунды.

Рентгенофазовые исследования демонстрируют, что при различной длительности остывания в образцах, в основном рентгеноаморфных, может кристаллизоваться кварц, кристобалит, санидин, а также магнетит и гематит.

**Выводы.** Эксперименты показали, что в составе изученных образцов синтетических аналогов импактных расплавов присутствуют железосодержащие компоненты в разных зарядовых состояниях и различной степени агрегации. Отмечается зависимость магнитных и структурно-фазовых свойств полученных стекол от состава исходных горных пород, а также параметров остывания расплава.

**Благодарности.** Работы выполнены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» «Геомодель», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Микроскопия и микроанализ». Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-05-00626; № 19-05-00471).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Данилин А.Н., Масайтис В.Л., Машак М.С. Геология астроблем. Л.: Недра. 1980. 232 с.
2. Сергиенко Е. С. и др. Железосодержащие микровключения в иргизитах // Известия РАН. Серия физическая. 2019. Т. 83(11). С. 1446–1454.
3. Флоренский П.В. Метеоритный кратер Жаманшин. М.: Наука. 1980. 125 с.
4. Hoell A., Wiedenmann A., Lembke U., Kranold R. The non-magnetic surface of magnetic particles in nanostructured glass ceramics studied by SANS // Physica. 2000. V. B276. P. 886–887.
5. Li L.P., Li G.S., Smith R.L., Inomata H. Microstructural evolution and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals dispersed in amorphous silica // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 3705–3714.
6. Mandal K., Chakraverty S., Pan Mandal S., Agudo P., Pal M., Chakravorty D. Size-dependent magnetic properties of Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in SiO<sub>2</sub> matrix // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 501–505.
7. Šesták J. Crystallization behavior of rapidly quenched iron oxide containing glasses with regard to thermal and magnetic properties // Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ Jena Math.-Naturwiss. Reihe. 1983. V. 32. P. 377–383.
8. Show R.R., Heasley J.H. Superparamagnetic behavior of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitated from silicate melts // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. V. 50. P. 297–302.
9. Starunov V.A., Kosterov A.A., Sergienko E.S., Yanson S.Yu., Kharitonskii P.V. et al. Magnetic Properties of Tektite-like Impact Glasses from Zhamanshin Astrobleme, Kazakhstan // Recent Advances in Rock Magnetism, Environmental Magnetism and Paleomagnetism. Springer Geophysics. Springer. 2019. P. 445–465.
10. Tsang C., Gafiey H.D., Sunil D., Rafailovich M., Sokolov J., Gambino R.J. High coercivity single-domain particles in glass matrix // J. Appl. Phys. 1996. V. 79(8). P. 6025–6027.