

УДК 523.681.8:552.164:549.21(471.22)

УДАРНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА В ИМПАКТИТАХ АСТРОБЛЕМЫ ЯНИСЪЯРВИ (КАРЕЛИЯ)

© 2002 г. С. А. Вишнеvский, Н. А. Пальчик, Т. Н. Мороз, И. В. Леонова

Представлено академиком Н.В. Соболевым 18.06.2002 г.

Поступило 09.07.2002 г.

Астроблема Янисъярви с координатами центра $61^{\circ}58'$ с.ш. и $30^{\circ}55'$ в.д. расположена к северу от Ладожского озера и представляет один из самых древних на Земле метеоритных кратеров с радиологическим возрастом 725 ± 5 млн. лет и первоначальным диаметром ~ 14 км, который глубоко эродирован и в настоящее время занят котловиной озера Янисъярви [1–3] (рис. 1). Астроблема была заложена на дислоцированных ранне- и среднепротерозойских кристаллических сланцах и филлитах Ладожской серии, которые подверглись региональному метаморфизму 1885 ± 30 млн. лет назад.

Импактиты астроблемы имеют ограниченное распространение и обнажены на юго-восточном берегу оз. Янисъярви (мыс Леппяниеми) и на островах центральной части озера. Среди них, по нашим данным, присутствуют только отложения центроречежного донного потока (см. классификацию импактитов больших астроблем в [5, 6]): тагамиты и различные импактные брекчии с переменным количеством стекла (от “сваренных” игнимбритовидных разностей до бедных стеклом глыбовых брекчий). Отложения взрывного облака, или зювиты, найдены только в переотложенном состоянии, в карьерах флювиогляциальных отложений за пределами кратера. Тагамиты представляют собой массивные миндалекаменные расплавленные импактные породы с обломками минералов и пород мишени в количестве от 1 до 20 об.%. Их базис почти полностью раскристаллизован в мелкозернистые агрегаты плагиоклаза, калишпата, кварца и других минералов [1–3]. Стекло донных импактных брекчий массивное или умеренно пористое, оно образует частицы, а также струйные или неправильные тела разной величины, сваренные между собой или погруженные в несортированный обломочный базис из продуктов дробления пород мишени. Стекла зювитов сильно пористые, вплоть до пемзовидных.

Во всех импактитах распространены наложенные изменения, которые, по нашим рентгеноструктурным данным, проявились дифференцированно: в тагамитах развиты хлорит, каолинит, реже иллит; в донных брекчиях к этим продуктам добавляются смектиты; в зювитах доминируют смектиты при подчиненном количестве хлорита и иллита.

Предыдущими авторами [1–3] в импактитах астроблемы описаны различные признаки ударного метаморфизма, однако высокобарические полиморфы углерода не были обнаружены, что стимулировало наши исследования. С этой целью мы опробовали все известные обнажения импактитов, а также переотложенный материал за пределами кратера. Основное внимание уделялось индивидуальным обособлениям стекол. В 50 образцах нашей коллекции было проведено выделение углеродистого вещества (УВ), выполненное путем термохимического разложения проб

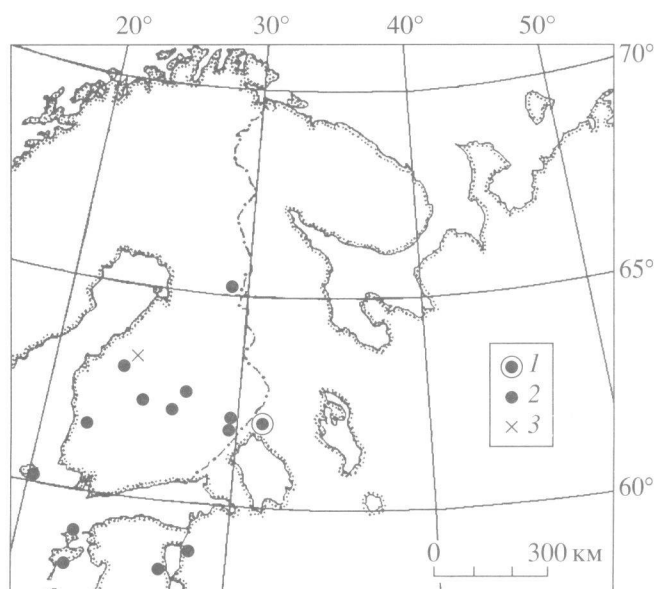


Рис. 1. Астроблема Янисъярви (1) и другие импактные структуры Прибалтики (2); 3 – алмазоносная астроблема Лаппаярви в Финляндии [4].

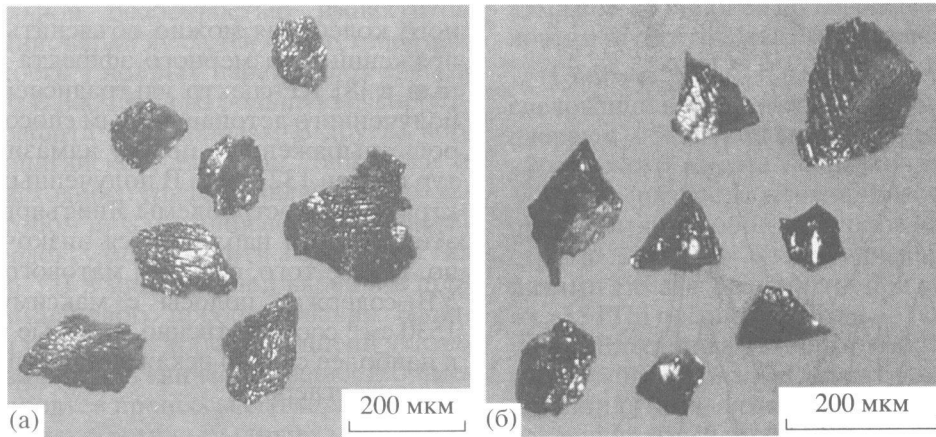


Рис. 2. Зерна матового (а) и блестящего (б) углеродистого вещества, выделенные из импактитов астроблемы Янисьярви. Образец 2а, микрофотография в отраженном свете.

(навески до 100–150 г, измельченные до фракции <2 мм), и изучение этого вещества.

В остатках разложения 22 проб УВ отсутствовало. В остальных пробах оно обнаружено в виде трех разновидностей: 1) графит, найденный в 25 пробах, в количестве от 1 до многих десятков зерен; 2) матовое УВ – в 5 пробах в количестве от 1 до 10 зерен; 3) блестящее УВ – в 3 пробах в количестве от 3 до 18 зерен. Зерна графита 0.1–0.3 мм величиной представляют собой смятые чешуйки и неправильные массы, которые при нажатии мягко разделяются на мелкие мажущие частицы. Зерна матового УВ представляют собой черные обломки разной формы величиной 0.1–0.3 мм (рис. 2а); при нажатии они хрупко рассыпаются; твердость их ниже, чем у силикатного стекла (<5–6 по Моосу), но иногда на стекле остаются множественные тонкие царапины, сделанные мелкими твердыми частицами, заключенными в этом УВ. Блестящее УВ слагает смоляно-черные обломки с сильным металловидным блеском величиной 0.1–0.4 мм (рис. 2б). При нажатии оно хрупко рассыпается, но оставляет черту на силикатном стекле (твердость >5–6 по Моосу).

Для всех видов УВ выполнено рентгеноструктурное исследование (20 индивидуальных зерен), результаты которого приведены в табл. 1. Графиты хорошо окристаллизованы, но имеют дефекты структуры, что видно по уширению дебаевских линий 0.2036 и 0.1155 нм от кристаллической решетки минерала. Матовое УВ представляет собой сильно разупорядоченный (турбостратный) графит с четким главным рефлексом 0.335 нм, на фоне которого интенсивность остальных дебаевских линий минерала резко ослаблена. Кроме того, на рентгенограммах этого УВ отмечается слабая линия 0.208 нм, которая отвечает главному рефлексу кубического алмаза. Блестящее УВ сложено в основном аморфной фазой (о чем гово-

рит широкое диффузное гало в области малых углов отражения), к которой добавляется размытая линия 0.207 нм, соответствующая главному рефлексу кубического алмаза. На некоторых рентгенограммах этого УВ присутствует также слабая линия 0.1210 нм, отвечающая неизвестной примеси.

Для матового и блестящего УВ исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры), полученные на микроспектрометре “Ramanor U1000” при возбуждении излучением аргонового лазера с длиной волны 514.5 нм. Данные регистрировались в режиме счета фотонов в геометрии обратного рассеяния, при 40-кратном увеличении. Спектры обоих типов УВ (рис. 3) содержат широкие асимметричные полосы (так называемые полосы *D* и *G*) с максимумами 1352, 1602 см⁻¹ (спектр 1, матовое УВ) и 1359, 1602 см⁻¹

Таблица 1

Графит, зерно 9, обр. 7/2		Матовое УВ, зерно 22, проба 2а		Блестящее УВ, зерно 13, проба 2а	
<i>d</i> , нм	<i>I</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i>
0.336	10	0.335	10		
0.211	3	0.208	1ш	0.207	10ш
0.2036	5ш	0.203	1ш		
0.1680	4				
0.1514	1				
0.1231	4	0.1230	1	0.1210	2ш
0.1155	4ш	0.1150	1		
0.1122	1				
0.0991	3				

Примечание. Камера РКД-57.3 мм, излучение CuK_α, Fe-фильтр. ш – размытая линия на рентгенограмме. Интенсивность оценивалась визуально по десятибалльной шкале.

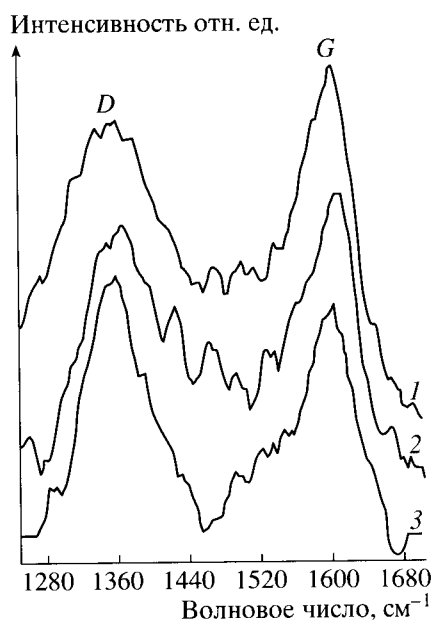


Рис. 3. КР-спектры матового (спектр 1) и блестящего (спектр 2) углеродистого вещества, выделенного из импактитов астроблемы Янисъярви (образец 2а). Для сравнения приведены данные (спектр 3 по [8]) для синтетического турбостратного графита.

(спектр 2, блестящее УВ), характерные для разупорядоченных графитоподобных структур нанокристаллического и аморфного углерода. Соотношение интенсивностей этих полос коррелирует с размером кристаллитов как графитовой, так и алмазной структуры, однако для последней свойственна неоднозначность и в положении полосы G , и в соотношении интенсивностей I_D/I_G [7]. В нашем случае соотношение интегральных интенсивностей этих полос составляет 1.48 (спектр 1) и 0.9 (спектр 2) и указывает на размер кристаллитов графита ~ 30 нм для матового УВ и ~ 5 нм для блестящего УВ; оценка вклада sp^3 -гибридизации при этом затруднена [7]. Как известно, большое разнообразие физических свойств углеродных материалов обусловлено соотношением sp^2 - (“графитоподобной”) и sp^3 - (“алмазоподобной”) форм связей атомов углерода; в аморфном углероде к ним добавляется еще и “карбиновая” sp^1 -связь. В импактных алмазах в отличие от кимберлитовых наблюдается значительное уширение фундаментального колебания 1332 см^{-1} КР-спектра. Высоочастотный сдвиг основной полосы объясняется снятием вырождения за счет остаточных напряжений, а низкочастотный сдвиг связан с тонкодисперсностью зерен (кристаллиты алмаза величиной ~ 5 нм). Разложение спектров импактных алмазов из других астроблем показало [8], что они состоят из трех перекрывающихся между собой полос с частотами 1324, 1329.5, 1336 см^{-1} (Карская астроблема) и 1326, 1331, 1336 см^{-1} (Попигайская астроблема). Появление дополнительных полос в области фундаменталь-

ного колебания можно объяснить наличием напряжений и размерного эффекта [8]. Приведенный в [8] КР-спектр ультрадисперсного алмаза, полученного детонационным способом, имеет хорошо выраженную полосу алмазных наноструктур вблизи 1321 см^{-1} . В полученных нами КР-спектрах УВ из астроблемы Янисъярви (см. рис. 3) в этой области наблюдается низкочастотное плечо. Кроме того, спектры матового и блестящего УВ содержат полосы с максимумами 1518 и 1530 см^{-1} соответственно, которые можно отнести к наиболее сильно искаженной структуре sp^3 -связанного углерода.

В целом КР-спектры обоих типов исследованного УВ по своему положению и форме близки к спектрам синтетического турбостратного графита, полученного из антрацита при PT -условиях, обеспечивающих синтез тонкодисперсного алмаза с кристаллитами величиной $\sim 5\text{--}10$ нм [8] (спектр 3 на рис. 3), а также к спектрам алмазоподобных пленок (diamond-like carbon films), синтезированных на кремниевой подложке [9]. Таким образом, КР-спектры матового и блестящего УВ из астроблемы Янисъярви соответствуют спектрам углеродных материалов с элементами как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизации и не исключают наличия алмазоподобных наноструктур.

По минералогическим, рентгеноструктурным и КР-спектроскопическим данным, матовое УВ представляет собой сильно разупорядоченный (турбостратный) графит с размерами кристаллитов ~ 30 нм, в котором относительно хорошо выражен только “листовой” мотив структуры. В этой разупорядоченной массе образовались многочисленные мельчайшие кристаллиты с кубической алмазной структурой. Подобные графит-алмазные агрегаты были ранее описаны в Попигайской астроблеме [10] и могут рассматриваться как частичное мартенситное превращение графита в кубический алмаз при ударных давлениях >35 ГПа [11]. Блестящее УВ представляет субаморфную фазу, сложенную графитовыми кристаллитами величиной ~ 5 нм с массовым развитием ультрадисперсных частиц кубического алмаза. Согласно [12], диффузное рассеяние рентгеновских лучей, наблюдаемое на дебаеграммах этого УВ, связано с большим количеством дислокаций и влиянием граничных атомов углерода в беспорядочно ориентированных упаковках графитоподобных плоскостей структуры вещества. Блестящее УВ могло образоваться при ударном метаморфизме шунгитов мишени и по своим особенностям напоминает некоторые тогориты – продукты ударного метаморфизма углей, ранее обнаруженные в Карской астроблеме. Согласно [13, 14], подобные превращения углей происходят по диффузному механизму при ударных давлениях от 25 до 60 ГПа.

Парадоксальной особенностью импактитов астроблемы Янисъярви является отсутствие (или большая редкость?) полных параморфоз алмаза по исходному УВ несмотря на большую распространенность графита в ее породах. В других астроблемах (Попигайской, Рисской, Лаппаярви и т.д.) наличие исходного графита является определяющим фактором их алмазоносности. Объяснение этому парадоксу можно найти в особенностях родительского УВ в мишени Янисъярви и в процессах его доимпактного преобразования. Наличие графита и шунгита в породах мишени указывает, что первичное органическое вещество имело разную природу, а процессы его карбонизации в породах Ладожской серии были различны. Как указывает В.И. Касаточкин [15], региональный метаморфизм такого вещества обычно завершается образованием антрацитов с высокой степенью упорядоченности атомной структуры, способных графитироваться. Однако полного перехода в графит при этом не происходит [15], вероятно, из-за высокой энергии активации, необходимой для этого процесса, и его весьма малой скорости. В других случаях в зависимости от условий карбонизации изменение органического вещества могло завершиться образованием неграфитирующихся форм углерода, не способных к переходу в графит [12, 15]. Поэтому можно предположить, что на момент импактного события графита еще не было и УВ мишени было представлено только углями и шунгитами. Угли при этом могли относиться к графитирующимся антрацитовым разностям с высокоупорядоченной структурой и большим содержанием графитовой фазы, в то время как шунгиты представляли собой аморфное или плохо окристаллизованное неграфитирующееся УВ. В результате ударного метаморфизма по некоторым из УВ мишени образовались частичные параморфозы алмаза, представленные мельчайшими кристаллитами кубической фазы (мартенситное превращение гексагональных ароматических пакетов угольной структуры или диффузное превращение аморфного вещества шунгитов). Это превращение носило частичный, неполный характер вследствие несовершенства структуры исходных УВ и в связи с малой (~0.1 с) длительностью ударного нагружения. На постимпактной стадии, занявшей >700 млн. лет, графитирующиеся разности исходного УВ раскристаллизовались в графит, чему способствовала термическая активация процесса в связи с импактным событием Янисъярви, особенно выраженная в высокотемпературных расплавных импактитах. Однако алмазосодержащее матовое УВ не графитизировалось или слабо графитизировалось в связи с наличием термически прочных кластеров с алмазной структурой, которые препятствовали сбросу дислокаций и упорядочению структуры этого УВ. Блестящее УВ с

алмазом, возникшее по неграфитирующимся разностям шунгитов, также осталось без изменений.

Таким образом, в результате проведенных исследований в импактитах астроблемы Янисъярви впервые обнаружены частичные параморфозы кубического алмаза по различным УВ мишени. Матовая разность этих алмазосодержащих УВ представляет собой разупорядоченный (турбо-стратный) графит с ультрадисперсными кристаллитами алмаза, возникший при ударных давлениях >35 ГПа предположительно по антрацитам мишени. Блестящая разность этих УВ представляет собой субаморфный углерод с ультрадисперсными кристаллитами алмаза, возникший при ударных давлениях от 25 до 60 ГПа предположительно по шунгитам мишени. Оба типа алмазосодержащих УВ являются важными минералогическими индикаторами ударного метаморфизма в породах астроблемы Янисъярви.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01-05-65233).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масайтис В.Л., Синдеев А.С., Старицкий Ю.Г. // Метеоритика. 1976. В. 35. С. 103–110.
2. Масайтис В.Л., Шаденков Е.М. В кн.: Геология астроблем. Л.: Недра, 1980. С. 27–32.
3. Фельдман В.И., Грановский Л.Б., Каротаева Н.Н., Дабижка А.И. В кн.: Импактиты. М.: Изд-во МГУ, 1981. С. 136–170.
4. Вишневецкий С.А., Пальчик Н.А., Райтала Д. // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. С. 1506–1510.
5. Вишневецкий С.А. В кн.: Импактиты. М.: Изд-во МГУ, 1981. С. 171–184.
6. Vishnevsky S., Montanari A. // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 1999. V. 339. P. 19–59.
7. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. 2000. V. 61. P. 14095–14107.
8. Мороз Т.Н., Федорова Е.Н., Жмодик С.М. и др. // Химия в интересах устойчив. развития. 2000. Т. 8. В. 1/2. С. 179–183.
9. Bhargava S., Sathalah H.D., Bist G.S. In: Proc. XIV Intern. Conf. on Raman Spectroscopy. Chichester: Wiley, 1994. P. 692–693.
10. Вишневецкий С.А., Пальчик Н.А. // Геология и геофизика. 1975. Т. 26. № 1. С. 67–75.
11. Вишневецкий С.А., Афанасьев В.П., Аргунов К.П., Пальчик Н.А. Импактные алмазы: Их особенности, происхождение и значение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. 110 с.
12. Нагорный В.Г. В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия, 1980. С. 32–46.
13. Езерский В.А. // Метеоритика. 1982. В. 41. С. 134–140.
14. Езерский В.А. // Зап. ВМО. 1986. Ч. 115. № 1. С. 26–33.
15. Касаточкин В.И. В кн.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969. С. 235–248.