



## Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 549.691.1 [234.82]

DOI: 10.19110/geov.2023.9.4

### Сравнительная характеристика диаплектовых и расплавных силикатных стёкол Карской астроблемы

А. А. Зубов, Т. Г. Шумилова, С. И. Исаенко

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар  
*alexander.zubov.1994@gmail.com*

Объектами исследования являются диаплектовые и расплавные силикатные стёкла из жильных расплавных импактитов Карской астроблемы. Получены микроскопические и спектроскопические характеристики двух принципиально различающихся по механизму формирования стёкол, позволившие сравнить их структурные особенности. Установлено, что силикатные диаплектовые и расплавные импактные стёкла из высокобарных/высокотемпературных жильных тел Карской астроблемы характеризуются аналогичными структурными признаками – высокой степенью полимеризации, присутствием четырёхчленных и многочленных колец  $\text{SiO}_4$ , что свойственно всем стёклам состава  $\text{SiO}_2$ . Диаплектовые стёкла отличаются постоянным наличием трёхчленных колец  $\text{SiO}_4$ , расплавные стекла характеризуются отсутствием данного признака, что определяется более экстремальными условиями стеклования расплава.

**Ключевые слова:** Карская астроблема, импактные расплавные стёкла, диаплектовые стёкла, рамановская спектроскопия.

### Comparative characteristics of diaplectic and melt silicate glasses of the Kara astrobleme

A. A. Zubov, T. G. Shumilova, S. I. Isaenko

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The objects of study are diaplectic and melt silicate glasses from vein melt impactites of the Kara astrobleme. Microscopic and spectroscopic characteristics of two glasses with fundamentally different formation mechanisms were obtained, which allowed comparing their structural features. We found that silicate diaplectic and melt impact glasses from high-pressure/high-temperature vein bodies of the Kara astrobleme were characterized by similar structural features – a high degree of polymerization, the presence of four-membered and polymembered  $\text{SiO}_4$  rings, which was characteristic of all glasses were the  $\text{SiO}_2$  composition. Diaplectic glasses are characterized by the constant presence of three-membered  $\text{SiO}_4$  rings; melt glasses were characterized by the absence of this feature, which was determined by more extreme conditions for the glass from melt.

**Keywords:** Kara astrobleme, melt glass, diaplectic glass, Raman spectroscopy.

#### Введение

В современном понимании стеклом называется твердое аморфное вещество, не обладающее высокоупорядоченной структурой кристаллов (Henderson, 2005; Yadav et al., 2015; Mysen, Richet, 2018 и др.). На текущий момент времени стекла остаются сложными для исследования и интерпретации. В природе существует большое разнообразие стёкол, обусловленное вещественным составом, структурными параметрами, механическими свойствами и т. д. Особый интерес вызывают импактные стекла, среди которых выделяются две разновидности: первая образуется в результате закалки расплава, вторая — в ходе твердо-

фазной трансформации кристаллического вещества без плавления.

Наиболее важное значение имеют стёкла состава  $\text{SiO}_2$  (далее по тексту — «силикатные стёкла» или «кварцевые стёкла»). Структура силикатных стёкол состоит из структурных единиц — тетраэдрических группировок  $\text{SiO}_4$ , соединённых друг с другом вершинами. Каждый атом кислорода в структуре чистого кварцевого стекла выступает в роли своеобразного «мостика» между соседними тетраэдрами и поэтому называется «мостиковым кислородом». Структура полностью полимеризована. При наличии примесных ионов в сетке стекла связи между тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  могут разрываться с по-

**Для цитирования:** Зубов А. А., Шумилова Т. Г., Исаенко С. И. Сравнительная характеристика диаплектовых и расплавных силикатных стёкол Карской астроблемы // Вестник геонаук. 2023. 9(345). С. 48–55. DOI: 10.19110/geov.2023.9.4

**For citation:** Zubov A. A., Shumilova T. G., Isaenko S. I. Comparative characteristics of diaplectic and melt silicate glasses of the Kara astrobleme. Vestnik of Geosciences, 2023, 9(345), pp. 48–55, doi: 10.19110/geov.2023.9.4



явлением немостиковых атомов кислорода, связность тетраэдрической сетки нарушается, изменяются вязкость стекла, электрическая проводимость и другие свойства (Mysen, Richet, 2018). Различные структурные состояния тетраэдров  $\text{SiO}_4$  описывают в терминах  $Q^n$ , где  $n$  — число мостиковых атомов кислорода.

Импактные силикатные стёкла интересны главным образом тем, что импактный метаморфизм протекает в широком диапазоне температур и давлений. При этом в точке контакта ударника с породами мишени температуры могут достигать 10 000 °C и более, а давления доходят до первых сотен ГПа (Вишнеvский, 2007). Продукты импактного метаморфизма в большом количестве содержат стёкла различного вещественного состава, зависящего от вещества протолита (импактированных пород). Преимущественно это алюмосиликатные и силикатные стёкла ( $\text{SiO}_2$ ). По механизму формирования в импактатах присутствуют стёкла, образовавшиеся при закалке импактного расплава, и диаплектовые стёкла. Последние характеризуются отсутствием пористости, текстур течения, более высокой плотностью по сравнению с синтетическим силикатным стеклом, а также сохранением реликтовой морфологии угловатого зерна прекурсора (кварца) (Langenhorst, 2002).

Изучению силикатных синтетических и природных стёкол посвящено множество работ отечественных и зарубежных исследователей. Среди диаплектовых стёкол наибольшее количество исследований проведено для маскелинита (алюмосиликатное диаплектовое стекло по полевому шпату) (Ahrens et al., 1969), в то время как чистые силикатные диаплектовые стёкла изучены в меньшей степени. Существуют работы по изучению структурных особенностей стёкол при больших давлениях (Sugiura et al., 1992), выявлению специфики природных, богатых кремнезёмом стёкол по данным инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) (Faulques et al., 2005). Исследования диаплектовых стёкол приобрели наибольшую популярность в ходе изучения процессов импактитогенеза. Здесь большой вклад внесли Д. Штофлер и Ф. Лангенхорст (Stöffler, 1984; Langenhorst, 2002). Экспериментальная работа по изучению при помощи КРС ударной трансформации кварца позволяет проследить изменение спектроскопических характеристик в широком диапазоне давлений вплоть до аморфизации (Kowitz et al., 2013). Несмотря на довольно длительную историю изучения импактных стёкол, детальный сравнительный анализ диаплектовых и расплавных импактных стёкол не проводился. Одним из наиболее удачных объектов для сравнительного анализа являются силикатные стекла в жильных телах Карской астроблемы.

Силикатные стёкла Карской астроблемы ранее изучались В. П. Лютоевым и А. Ю. Лысюком, ими были исследованы кремнеземистые образцы ряда импактного преобразования кварца, в том числе диаплектовые кварцевые стекла с коэситом, обнаруженным в зювите (Лютоев и др., 2015). Позднее были изучены силикатные расплавные стекла с коэситом и смектитом в виде капель в алюмосиликатных стеклах жильного типа (Shumilova et al., 2018; Golubev et al., 2020). Присутствующие в жильных расплавных телах одновременно и диаплектовые, и расплавные силикатные

стёкла позволяют *in situ* выполнить сопоставление структурных особенностей принципиально различных по механизму формирования стёкол.

## Материал и методы исследования

Объектом исследования данной работы являются силикатные импактные расплавные и диаплектовые стёкла в жильных высокобарных телах Карской астроблемы. Каменный материал отобран из естественных обнажений в долинах рр. Кара, Анарога в ходе геологических экспедиций 2017 и 2021 гг. Исследования были выполнены с использованием больших петрографических полированных шлифов без покровных стёкол.

В связи с малыми размерами изучаемых силикатных стёкол (не более 50 мкм в поперечнике) в структуре жильных тел Карской астроблемы доступными методами для их качественной характеристики являются сканирующая электронная микроскопия, микрозондовый анализ и КР-спектроскопия. В данной работе спектры КР сняты преимущественно с чистых расплавных силикатных стёкол без включений в виде смектита и силикатных капель со смектитом и коэситом. Получение рамановского сигнала возбуждением точки анализа близко к смектиту приводит к появлению люминесценции на спектре.

Исследование состоит из двух частей: микроскопической характеристики расплавных и диаплектовых стёкол по данным оптической поляризационной и электронной микроскопии, а также спектроскопических исследований и сопоставления спектроскопических данных и выявления специфических особенностей изучаемых разновидностей силикатных стёкол.

Микроскопические исследования диаплектовых и расплавных стёкол в структуре жильных расплавных образований Карской астроблемы были проведены при помощи оптического поляризационного микроскопа Nikon Eclipse E400 POL, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan Vega 3 (Czech Republic) с энергодисперсионной приставкой Oxford instruments X-Max. Цветная катодолюминесценция изучалась на сканирующем электронном микроскопе Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific) с приставкой для катодолюминесценции. Спектроскопические характеристики стёкол получены при помощи КР-спектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре, используемый лазер — 514.5 нм. В связи с малыми размерами стёкол (< 50 мкм) их первичный поиск производился при помощи СЭМ с последующими оптической фотофиксацией и съёмкой рамановских спектров. Спектры комбинационного рассеяния получены преимущественно без фильтра (D0) с поверхности полированных шлифов с углеродным напылением, а также с фильтром D1. В качестве референтного использован спектр синтетического кварцевого стекла Suprasil.

## Результаты

### Общая характеристика жильных тел

Жильные тела присутствуют на рр. Кара, Анарога, а также на побережье Карского моря. Они образуют штокверкоподобную систему тонких субпараллельных

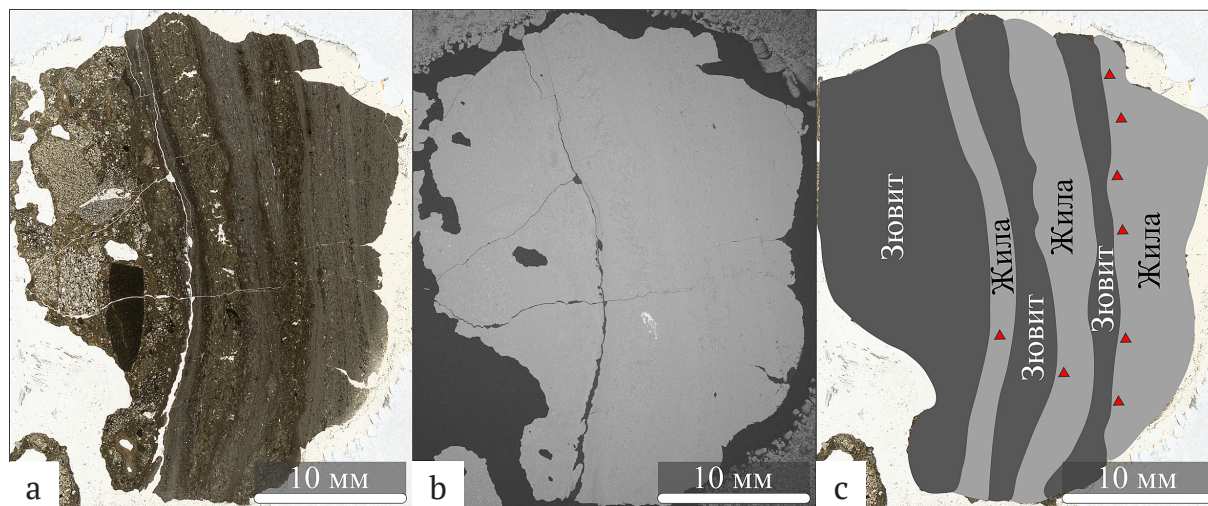


Рис. 1. Жильное тело серого цвета с коэситом:

a — оптическое изображение, b — по данным СЭМ, c — схематическое изображение пространственного взаимоотношения жильного тела и вмещающего его зювита (красные треугольники — области распределения диаплектовых стёкол)

Fig. 1. Gray vein body with coesite:

a — optical image, b — according to SEM data, c — schematic representation of the spatial relationship between the vein body and the enclosing suevite (red triangles — areas of distribution of diaplectic glasses)

жил стекла мощностью до 10 см в раздувах, пронизывающих вмещающий её зювит (рис. 1). Наиболее представительный на уровне современной эрозии и доступный для исследования коренной выход жильного комплекса находится на правом и левом берегах р. Кары в районе устья руч. Тогорей на ЮВ-краю импактного кратера. Жильные тела представлены частично кристаллизованным импактным расплавом — аморфной стекловатой матрицей с микрокристаллами авгита, содержащей силикатные капли с коэситом, и округлыми микроминдалинами смектита. Текстура жильных стёкол флюидальная, цвет преимущественно серый, чёрный с фиолетовым оттенком. Реже встречаются стёкла коричневого цвета. Строение жилок, как правило, зональное — внешняя (контактовая) зона мощностью до 5 мм имеет белую окраску.

#### Диаплектовое стекло

Диаплектовые стёкла среди расплавных импактитов Карской астроблемы обнаружены в прикраевой зоне жильных тел серого цвета, представленных угловатыми обособлениями зонального строения (рис. 2). Они неравномерно (спорадически) распределены в прикраевой зоне на контакте с зювитом.

**В центральной части** обособления располагает непосредственно диаплектовое стекло, которое характеризуется однородным строением, не содержит видимых на микроуровне включений других минеральных фаз, что подтверждается данными КР, ЭДС и СЭМ (рис. 2). В некоторых случаях в спектрах КР диаплектового стекла присутствует главная полоса кварца  $464\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Иногда по всему обособлению наблюдаются трещины. Данная зона характеризуется красным цветом катодолюминесценции (рис. 2, c).

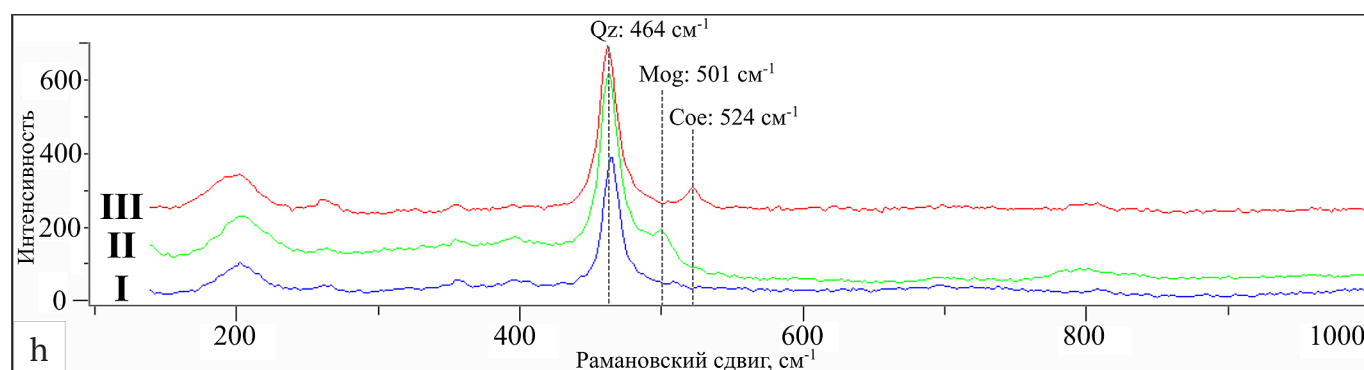
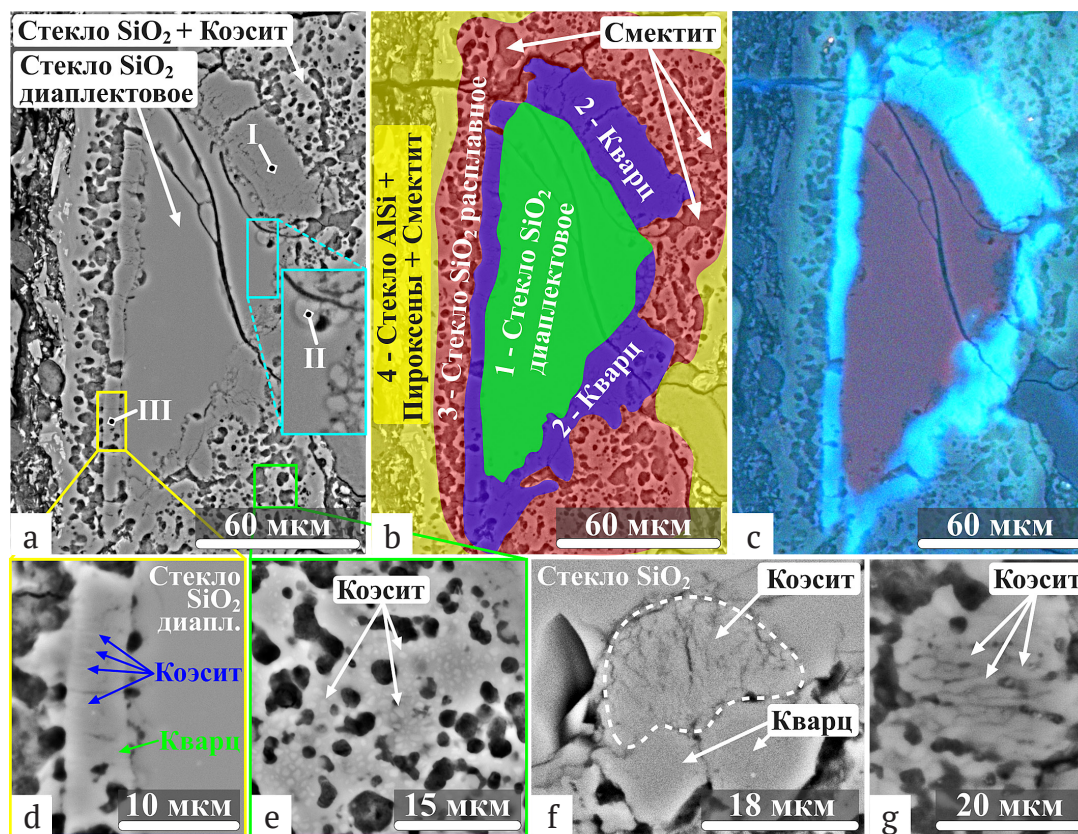
Рамановские спектры получены для четырех обособлений диаплектового стекла в виде профилей с шагом профилирования 2 мкм (рис. 3, П1-4). Наиболее интенсивной является асимметричная полоса в ин-

тервале  $200\text{--}500\text{ см}^{-1}$  с положением около  $445\text{ см}^{-1}$ . Она осложнена двумя узкими полосами  $200$  и  $464\text{ см}^{-1}$  кристаллического кварца и относительно узкой полосой  $495\text{ см}^{-1}$  на высокочастотном крыле полосы. Выделения кварца, видимо, локализованы в мелких трещинах и имеют то же происхождение, что и кварц промежуточной зоны. Относительная интенсивность линий кварца сильно различается в разных обособлениях и заметно варьирует по профилям. Существенно менее интенсивные широкие полосы присутствуют в диапазонах  $750\text{--}900$  и  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , максимумы которых, соответственно, приходятся на  $445$ ,  $605$ ,  $800\text{--}820$ ,  $970$ ,  $1064\text{ см}^{-1}$ . Соотношение интенсивностей и форма основных широких полос в целом хорошо выдержаны для разных обособлений, при этом заметные вариации демонстрирует полоса  $495\text{ см}^{-1}$ .

В целом рамановские спектры диаплектового стекла по форме полос и соотношению их интенсивностей очень близки к спектрам синтетического плавленого кварца Suprasil, что будет показано ниже. Отличие состоит в меньшей относительной интенсивности полосы  $495\text{ см}^{-1}$ , наличии дополнительной полосы  $970\text{ см}^{-1}$ , а также присутствии полос кварца в диаплектовом стекле.

**Промежуточная зона** обособления, окаймляющая центральную зону диаплектового силикатного стекла, имеет радиально-лучистое строение, поэтому с учетом данных комбинационного рассеяния и микронзондовых определений СЭМ относится к халцедону (рис. 2, h). На некоторых участках диагностируется слабоинтенсивная полоса  $504\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к могониту (рис. 2, h) (Jackson et al., 2016). По совокупным данным СЭМ и КР-спектроскопии непосредственно в самом кварце местами фиксируется присутствие мелких кристаллов коэсита размером до 1 мкм (рис. 2, d, h), иногда имеющего удлинённую форму (рис. 2, g). Данная зона имеет ярко выраженное голубовато-белое свечение катодолюминесценции



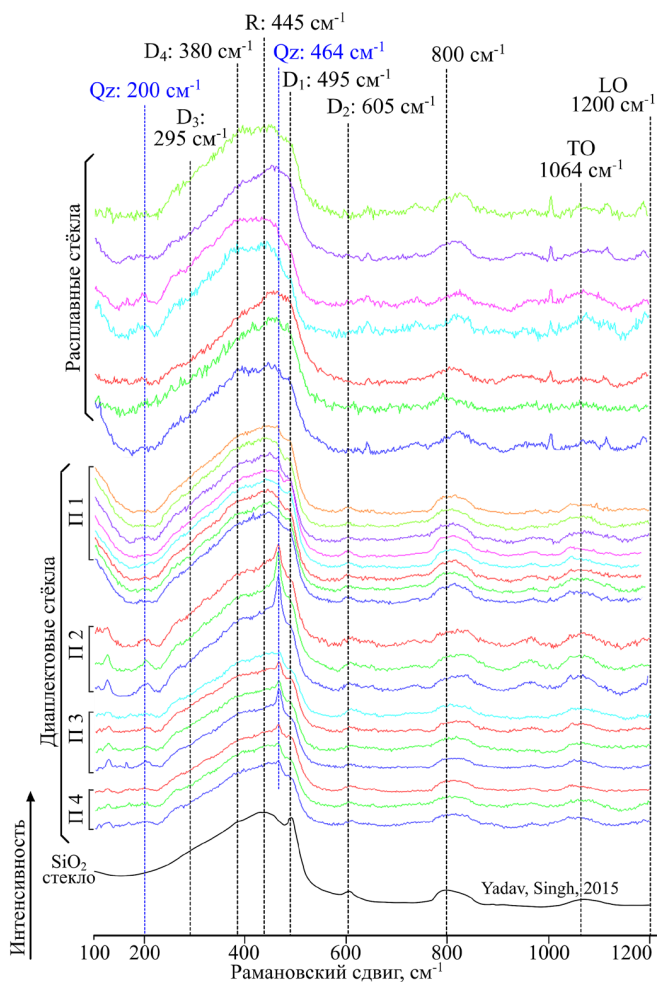


**Рис. 2.** Сложное зональное силикатное обособление с диаплектовым стеклом в центральной части (1), халцедоновой промежуточной зоной (2), расплавленным стеклом во внешней зоне (3) и зоной алюмосиликатного стекла с пироксенами и смектитом (4) из жильного расплавного импактита Карской астроблемы:

a – комплексное силикатное обособление (СЭМ), b – схема зональности обособления, c – изображение цветной катодолуминесценции, d – мелкие включения коэсита в кварце переходной зоны (увеличенный фрагмент СЭМ-изображения на рис. a), e – коэсит в расплавленном силикатном стекле из внешней зоны силикатного обособления (увеличенный фрагмент СЭМ-изображения на рис. a), f – крупное обособление коэсита на контакте диаплектового силикатного стекла и кварцевой каймы (по данным СЭМ), g – удлинённые кристаллы коэсита (по данным СЭМ), h – спектры КР кварца (I), кварца с могонитом (II) и кварца с коэситом (III)

**Fig. 2.** Complex zonal silicate segregation with diaplectic glass in the central part (1), chalcedony intermediate zone (2), melt glass in the outer zone (3) and zone of aluminosilicate glass with pyroxenes and smectite (4) from vein melt impactite of the Kara astrobleme:

a – complex silicate segregation (SEM), b – segregation zoning scheme, c – color cathodoluminescence image, d – small inclusions of coesite in quartz of the transition zone (enlarged fragment of the SEM image in Fig. a), e – coesite in melt silicate glass from the outer zone of silicate segregation (enlarged fragment of the SEM image in Fig. a), f – large segregation of coesite at the contact of diaplectic silicate glass and quartz rim (according to SEM data), g – elongated coesite crystals (according to SEM data), h – Raman spectra of quartz (I), quartz with moganite (II), and quartz with coesite (III)



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света расплавных и диаплектовых силикатных стёкол Карской астроблемы, а также референтный спектр стекла  $\text{SiO}_2$ . Условные обозначения: П1-4 — профили рамановской съёмки по разным диаплектовым стёклам

**Fig. 3.** Raman scattering spectra of melt and diaplectic silicate glasses of the Kara astrobleme, as well as the reference spectrum of  $\text{SiO}_2$  glass.

Note: P1-4 — profiles of Raman sampling on different diaplectic glasses

(рис. 2, с). В единичном случае на контакте силикатного диаплектового стекла и кварца обнаружено присутствие относительно крупного агрегата коэсита с системой радиальных трещин (рис. 2, f).

**Внешняя зона** обособления представлена силикатным стеклом с коэситом и каплевидными обособлениями (микроминдалинами) смектита (рис. 2, е). Данная зона согласно совокупности морфологических особенностей составляющих ее фаз имеет расплавную природу. Рамановские спектры силикатного стекла в данной зоне получить не удалось вследствие интенсивной люминесценции, вызванной предположительно включениями смектита.

Подобные сложные силикатные образования с зональной структурой были обнаружены ранее в тектитах Муонг-Нонг (Masotta et al., 2020). В них центральное стекло содержит коэсит, а кварцевая кайма

была интерпретирована как реликтовая, однако генетическая природа данной каймы не была раскрыта. В нашем случае кварцевая кайма имеет радиально-лучистое строение (халцедон), силикатное диаплектовое стекло в центральной части, судя по спектрам КР, не содержит коэсита. Наличие внешней зоны с расплавленным стеклом указывает на то, что в данном случае диаплектовое стекло с поверхности претерпело частичное плавление. Таким образом, в данном случае мы наблюдаем пространственно близко расположенное положение двух типов силикатных стекол.

Согласно данным Ковиц и Гюльдемайстера (Kowitz, Güldemeister et al., 2013), для диаплектового силикатного стекла при разных давлениях отмечается сохранение главной полосы кварца  $464 \text{ см}^{-1}$  (при снятии давления), которая с возрастанием давления смещается в низкочастотную область спектра. Согласно данным Ковиц и Гюльдемайстера, в нашем случае полностью аморфизованный прекурсор соответствует ударному давлению  $> 36 \text{ ГПа}$ , демонстрируя при этом наличие главной кварцевой полосы  $464 \text{ см}^{-1}$ . Причину этого на данный момент выяснить невозможно.

### Силикатные расплавные стекла

Силикатные стёкла, образовавшиеся в результате закалки импактного расплава, присутствуют в виде застывших капель в матрице жильных алюмосиликатных стёкол серого и коричневого цвета. Они подразделяются по присутствующим в них включениям на следующие разновидности:

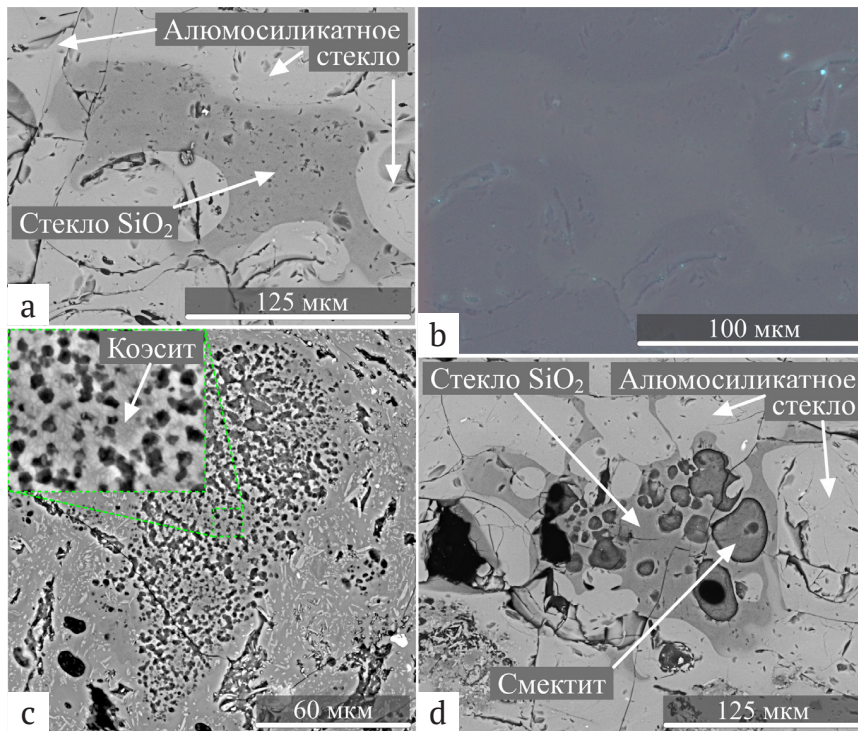
1) *монофазные силикатные расплавные стёкла* — обнаружены в коричневых жильных стёклах, находятся внутри алюмосиликатной матрицы, имеют сложную морфологию и микронеоднородности (рис. 4, а). Обособления кремнезёма имеют размеры до  $200 \text{ мкм}$  в поперечнике, распределены неравномерно, являются относительно редкими, на снимке цветной катодолюминесценции практически не проявляют свечения (рис. 4, b);

2) *расплавные силикатные стёкла с каплевидными обособлениями смектита* — встречаются в жильных коричневых стёклах (рис. 4, d). Обладают размером до  $200 \text{ мкм}$  в поперечнике. Миндалины со смектитом размером до  $50 \text{ мкм}$  имеют округлые и вытянутые каплевидные очертания, что указывает на расплавный генезис стекла.

3) *расплавные силикатные стёкла с коэситом и каплевидными обособлениями (микроминдалинами) смектита* присутствуют в жильных телах как серого, так и коричневого цвета. В серых жильных телах ранее установлены обособления расплавных силикатных ( $\text{SiO}_2$ ) стёкол в виде капель  $\text{SiO}_2$  с коэситом и смектитом (рис. 4, c) (Shumilova et al., 2018).

Рамановские спектры образцов расплавного стекла также содержат широкие полосы  $200\text{--}500$ ,  $750\text{--}900$  и  $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ , в целом довольно схожие по форме и соотношению интенсивностей с полосами эталонного расплавного (рис. 5, с) и диаплектового стекла (рис. 3). При этом форма наиболее интенсивной полосы  $200\text{--}500 \text{ см}^{-1}$  заметно варьирует. Кроме того, в некоторых случаях заметна полоса  $970 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектрах всех диаплектовых стекол. Полоса  $605 \text{ см}^{-1}$  ( $D_2$ ) в расплавном стекле отсутствует, не на



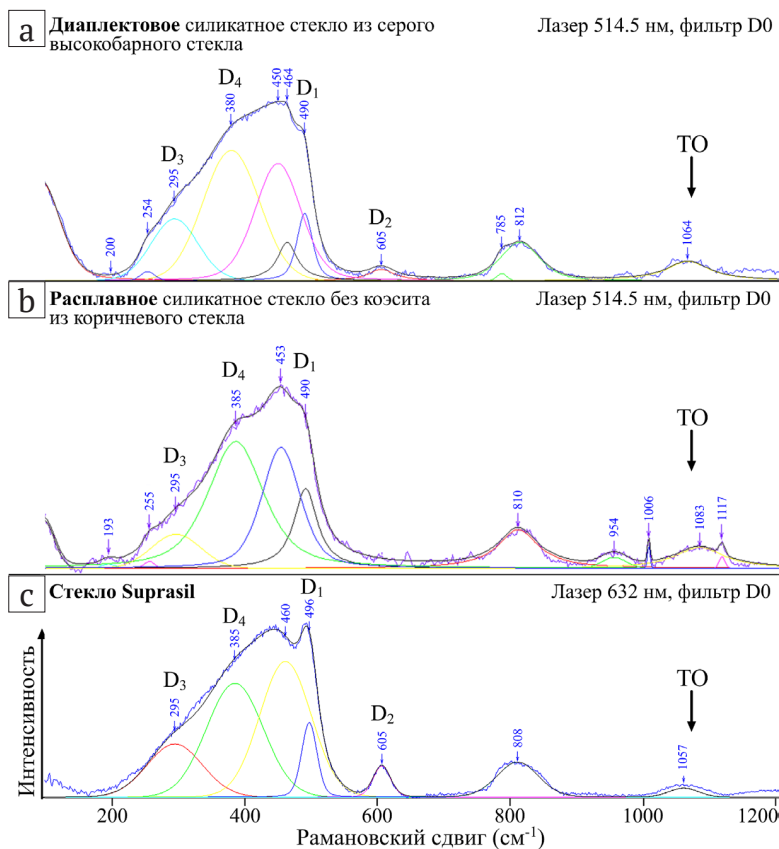


**Рис. 4.** Разновидности расплавных силикатных стёкол из жильных тел расплавных импактитов Карской астроблемы (по данным сканирующей электронной микроскопии и цветной катодолуминесценции):

a — монофазное силикатное расплавное стекло (по данным СЭМ), b — стекло (a) по данным цветной катодной люминесценции, c — силикатное стекло в форме капли с коэзитом и смектитом в окружающей её алюмосиликатной матрице с пироксенами (по данным СЭМ), d — расплавное силикатное стекло со смектитом в алюмосиликатной матрице (по данным СЭМ)

**Fig. 4.** Varieties of melt silicate glasses from vein bodies of melt impactites of the Kara astrobleme according to scanning electron microscopy and color cathodoluminescence data:

a — single-phase silicate melt glass (according to SEM data), b — glass (a) according to color cathode luminescence data, c — silicate glass in the form droplets with coesite and smectite in the surrounding aluminosilicate matrix with pyroxenes (according to SEM data), d — melt silicate glass with smectite in the aluminosilicate matrix (according to SEM data)



**Рис. 5.** Разложенные на компоненты спектры комбинационного рассеяния света диаплектового силикатного стекла (a), расплавного силикатного стекла без коэзита (b) и синтетического эталона стекла SiO<sub>2</sub> (c) (Suprasil)

**Fig. 5.** Deconvoluted Raman spectra of diaplectic silicate glass (a), melt silicate glass without coesite (b) and a synthetic SiO<sub>2</sub> glass standard (c) (Suprasil)

всех спектрах наблюдается полоса  $495\text{ см}^{-1}$ . Спектры также содержат ряд малоинтенсивных узких линий (кристаллических фаз)  $640, 740, 1005$  и  $1113\text{ см}^{-1}$ , относящихся к пироксену. Непосредственно в расплавленном стекле  $\text{SiO}_2$  включения пироксенов, по данным СЭМ, не регистрируются, однако в окружающей алюмосиликатной матрице выделения пироксена многочисленны (Shumilova et al., 2018; Golubev et al., 2020). В связи с этим полосы пироксена в анализируемых спектрах силикатного стекла могут возникнуть за счет сигнала от окружающей матрицы алюмосиликатного стекла с микрокристаллами пироксена.

## Обсуждение

Наблюдаемые в спектре референтного стекла широкие полосы с максимумами вблизи  $445, 800, 1060, 1200\text{ см}^{-1}$  относятся к полосам фундаментальных колебаний в сетке «сухого» силикатного стекла (чистого  $\text{SiO}_2$ ). Структура стекла полностью полимеризована, т. е. четыре атома кислорода всех тетраэдров  $\text{SiO}_4$  являются мостиковыми ( $Q^4$ ). Интерпретация рамановских полос в стеклах основана главным образом на выделении спектральных мод симметричных и асимметричных валентных колебаний связей  $\text{Si—O}$  и деформационных колебаний  $\text{O—Si—O}$  или  $\text{Si—O—Si}$  кольцевых структур в сетке стекла (Paleari, 2000; Kalampounias et al., 2006; Henderson et al., 2009; Chligui et al., 2010 и др.).

Референтный спектр комбинационного рассеяния силикатного стекла раскладывается на следующие компоненты (рис. 5, с). Бозонный пик  $\sim 50\text{ см}^{-1}$  характерен для аморфного состояния вещества (Courtens et al., 2002). Основная широкая полоса с центральным положением около  $445\text{ см}^{-1}$  отражает характер аморфного состояния вещества (Henderson et al., 2009). Она объясняется симметричными растягивающими/деформационными колебаниями шести и более многочленных  $\text{SiO}_4$ -колец, определяющих основной мотив структуры стекла  $\text{SiO}_2$ . Согласно М. Члигуи с соавторами, дополнительно выделяются полосы  $D_3 \approx 295\text{ см}^{-1}$  и  $D_4 \approx 380\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к широкой R-полосе (Chligui et al., 2010). Различие в ширине основной полосы и наличие  $D_3$ - и  $D_4$ -полос указывают на степень структурной неоднородности стекла. В расплавленных стёклах данные полосы закономерно проявляются с разным соотношением интенсивностей в разных точках анализа, что, вероятно, является результатом локально неоднородных условий стеклообразования, в то время как для диаплектовых стёкол данная область спектра является более выдержанной.

Малоинтенсивные полосы  $D_1$  и  $D_2$  ( $490$  и  $605\text{ см}^{-1}$ ), регистрируемые обычно в рамановских спектрах референтных силикатных стекол (получаемых плавлением кварца и закалкой при атмосферном давлении), в настоящее время уверенно относят к симметричным валентным колебаниям  $\text{SiO}_4$  в четырех- и трехчленных кольцах соответственно (Henderson, 2005; Henderson et al., 2009; Mysen, Richet, 2018). Такие колебания иногда называют «дыхательными» (breathing). Полосы  $D_1$  и  $D_2$  называют «полосами дефектов». Интересно, что в рамановских спектрах диаплектового стекла эти полосы в разной степени всегда проявляются, в то время как в расплавленном силикатном стекле коричневых тел они не обнаруживаются.

Широкие полосы в области  $800, 1060$  и  $1200\text{ см}^{-1}$  в обоих типах стекол можно интерпретировать симметричными и асимметричными колебаниями валентных связей  $\text{Si—O}$ . Соотношение интенсивностей полос  $445, 800$  и  $1060\text{ см}^{-1}$  в спектрах как диаплектового, так и расплавленного стекла соответствует спектрам референтного образца чистого  $\text{SiO}_2$ -стекла, поэтому можно считать, что изучаемые стекла являются практически полностью полимеризованными и все тетраэдры  $\text{SiO}_4$  находятся в конфигурации  $Q^4$ . Кроме того, как уже было отмечено выше, во всех спектрах диаплектового стекла и некоторых спектрах расплавленного стекла наблюдается малоинтенсивная полоса  $970\text{ см}^{-1}$ , которая может быть связана с валентными колебаниями группы —  $\text{Si—OH}$  или  $Q^3(\text{OH})$  (Paleari, 2000; Kalampounias et al., 2006; Mysen, Richet, 2018).

Анализ полученных данных показывает, что сравниваемые диаплектовое и расплавленное стекла в жильных телах Карской астроблемы характеризуются аналогичным набором основных спектральных полос, указывающих на высокую степень полимеризации. Различающиеся профили спектров отражают неоднородное строение изучаемых стекол, вызванное, по всей видимости, исключительно неравновесными условиями стеклообразования. При этом диаплектовые стекла, в отличие от расплавленных, всегда содержат малоинтенсивные полосы  $D_1$  и  $D_2$ , отвечающие за колебания в четырех- и трёхчленных кольцах  $\text{SiO}_4$ . Кроме того, в диаплектовых стеклах весьма часто наблюдается основная диагностическая полоса кварца ( $465\text{ см}^{-1}$ ). В целом наблюдаемые различия в спектрах диаплектовых и расплавленных стекол можно объяснить различными условиями стеклообразования. Согласно фазовой диаграмме состояния  $\text{SiO}_2$  (Mysen, Richet, 2018), расплавленные образуются при существовании более высоких температур и давлении — порядка  $2500\text{—}2700\text{ }^\circ\text{C}$  и  $4\text{—}8\text{ ГПа}$ .

## Выводы

Проведенный анализ данных рамановской спектроскопии импактных диаплектовых и расплавленных силикатных стекол жильных тел Карской астроблемы в комплексе со сканирующей электронной микроскопией и цветной катодолюминесценцией показал, что и те и другие характеризуются высокой степенью полимеризации, имеют локальные неоднородности. Впервые на основе спектроскопических данных установлено структурное различие импактных диаплектовых и расплавленных стекол — диаплектовые содержат четырех- и трёхчленные кольца  $\text{SiO}_4$ , расплавленные не содержат указанных структурных элементов в сетке стекла, что определяется более экстремальными условиями их образования. Существенным отличием также является разная катодолюминесценция — диаплектовое стекло имеет интенсивную красную люминесценцию, расплавленное — очень слабое зеленоватое свечение.

*Авторы выражают огромную благодарность В. П. Лютюеву за консультации и ценные советы, Е. А. Тропникову (сканирующая электронная микроскопия), А. С. Шуйскому (сканирующая электронная микроскопия, цветная катодолюминесценция).*

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-35-90065.*



## Литература / References

- Вишнеvский С. А. Астроблемы // Новосибирск: Нонпарель, 2007. 288 С.  
Vishnevskij S. A. Astroblems. Novosibirsk: Nonparel', 2007, 288 p. (in Russian)
- Лютoев В. П., Лысюк А. Ю. Структура и текстура кремнезема импактитов Карской астроблемы // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 9. С. 24–32.  
Lutoev V. P., Lysjuk A. Ju. Structure and texture of silica from impactites of the Kara astrobleme. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2015, No. 9, pp. 24–32. (in Russian)
- Ahrens T. J., Petersen C. F., Rosenberg J. T. Shock compression of feldspars // Journal of Geophysical Research. 1969. 74(10). P. 2727–2746. DOI: 10.1029/jb074i010p02727.
- Chlignu M., Guimbretière G., Canizarès A., Matzen G., Vailly Y., Simon P. New features in the Raman spectrum of silica: key-points in the improvement on structure knowledge // 2010. URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00520823>(дата обращения: 25.07.2023).
- Courten E., Yamanaka A., Inoue K. Nature of the Boson peak of silica glasses from hyper-Raman scattering // Journal of Non-Crystalline Solids. 2002. P. 307–310. 87–91. DOI: 10.1016/S0022-3093(02)0.
- Faulques E., Fritsch E., Ostroumov M. Spectroscopy of natural silica-rich glasses // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2005. 96. P. 120–128. DOI: 10.2465/jmps.96.120.
- Golubev Y. A., Shumilova T. G., Isaenko S. I., Radaev V. A., Utkin A. A., Makeev B. A., Ernstson K. Microscopic studies of ultra-high pressure glasses from impactites of the Kara astrobleme // Journal of Non-Crystalline Solids. 2020. 534, 119951. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.119951.
- Henderson G. S. The structure of silicate melts: a glass perspective // The Canadian Mineralogist, 2005. V. 43. P. 1921–1958. DOI: 10.2113/gscanmin.43.6.1921.
- Henderson G. S., Neuville D. R., Cochain B., Cormier L. The structure of GeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses and melts: A Raman spectroscopy study // Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. 355(8). P. 468–474. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.024.
- Jackson J.C., Horton J.W., Jr., Chou I. M., Belkin H. E. Coesite in suevites from the Chesapeake Bay impact structure // Meteorit Planet Sci. 2016. 51. P. 946–965. DOI: 10.1111/maps.12638.
- Kalampounias A. G., Yannopoulos S. N., Papatheodorou G. N. Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K // The Journal of Chemical Physics, 2006. V. 124, 014504. DOI: 10.1063/1.2136878.
- Kowitz A., Güldemeister N., Reimold W. U., Schmitt R. T., Wünnemann K. Diaplectic quartz glass and SiO<sub>2</sub> melt experimentally generated at only 5 GPa shock pressure in porous sandstone: Laboratory observations and meso-scale numerical modeling // Earth and Planetary Science Letters. 2013. 384. P. 17–26. DOI: 10.1016/j.epsl.2013.09.021.
- Langenhorst F. Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations // Bulletin of the Czech Geological Survey. 2002. V. 77. No. 4. P. 265–282.
- Masotta M., Peres S., Folco L. et al. 3D X-ray tomographic analysis reveals how coesite is preserved in Muong Nong-type tektites // Scientific Reports. 2020. 10, 20608.
- Mysen B., Richet P. Silicate Glasses and Melts / 2nd Edition, 2018. 720 p.
- Paleari A. Ge and Sn doping in silica: structural changes, optically active defects, paramagnetic sites / Defects in SiO<sub>2</sub> and related dielectrics: science and technology (Ed. by G. Pacchioni, L. Skuja, D. L. Griscom) / Proceeding of the NATO Advanced Study Institute. Erice, Italy, 2000. P. 307–327. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-010-0944-7>.
- Shumilova T., Lutoev V., Isaenko S., Kovalchuk N., Makeev B., Lysiuk A., Zubov A., Ernstson K. Spectroscopic features of ultrahigh-pressure impact glasses of the Kara astrobleme // Scientific Reports. 2018. 8. DOI: 10.1038/s41598-018-25037-z.
- Sugiura H., Yamadaya T. Raman scattering in silica glass in the permanent densification region // Journal of Non-Crystalline Solids. 1992. 144. P. 151–158. DOI: 10.1016/s0022-3093(05)80395-3.
- Stöffler D. Glasses formed by hypervelocity impact // Journal of Non-Crystalline Solids. 1984. 67(1–3). P. 465–502. DOI: 10.1016/0022-3093(84)90171-6.
- Yadav A. K., Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy // RSC Advances. 2015. 5(83), P. 67583–67609. DOI: 10.1039/c5ra13043c.

Received / Поступила в редакцию 11.08.2023