

Получение, структура, свойства

УДК 549/548.211

В. М. Квасниця

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ, Україна
vmkvas@hotmail.com

Незвичайні нано-мікрокристали природного алмазу

Описано незвичайні нано-мікрокристали природного алмазу, що знайдено в метеоритному кратері України, і повідомлено про раніше невідомий механізм росту алмазних багатогранників – формування глобулами. Виявлено, що нано-мікрокристали алмазу в метеоритному кратері дуже подібні до глобулярних кристалів, водночас мають октаедричне огранення. Морфологія і склад нано-мікрокристалів алмазу вивчено відповідно за допомогою растрової електронної мікроскопії і рентгеноспектрального мікроаналізу. Ці крихітні полієдри нарости на пластинчастих кристалах імпаکتного апографітного алмазу з метеоритного кратера Білилівка на Українському щиті. Їх поверхнева морфологія вказує на те, що нано-мікроалмази вирости, найімовірніше, в процесі осаждення з газової фази зразу після утворення імпаکتного алмазу – трансформації графіту в алмаз і лонсделейт.

Ключові слова: природний імпактний апографітовий алмаз, нано-мікроалмази, морфологія, глобулярні полієдри, ріст кристалів, метеоритний кратер Білилівка, Український щит.

ВСТУП

Незвичайні нано-мікрокристали природного алмазу знайдено в метеоритному кратері Білилівка на Українському щиті. Цей метеоритний кратер (або ударний кратер) в каталозі метеоритних кратерів світу фігурує під іменем Западная. Він знаходиться в західній частині Українського щита (географічні координати: 49°44' пн. ш., 29°04' сх. д.), приблизно 65 км на північний схід від міста Вінниця біля села Білилівка (рис. 1) [1–4]. Цей кратер є інтенсивно еродованою структурою видовженої форми 3,2×2,3 км і глибиною до 260 м, її вік 165±6 млн років (за методом К-Аг). Структура утворена в докембрійських кристалічних породах, які складаються переважно з гранатбіотитових гранітоїдів, рідкісних гнейсів і габбро. Вона покрита кайнозойськими теригенними відкладами потужністю до 40 м.

© В. М. КВАСНИЦЯ, 2018



Рис. 1. Розташування відомих метеоритних кратерів на Українському щиті, в яких виявлені імпактні алмази.

Породи (імпактити) метеоритного кратера є алмазоносними, середній вміст зернистих імпактних алмазів у цих породах високий (за даними А. А. Вальтера біля 1 ppm, місцями до 8 ppm), а можлива концентрація більш дрібних тонкодисперсних алмазів у 3,5 рази вища [3]. Алмази представлено апографітовими пластинчастими параморфозами діаметром від десятків мікрометрів до 0,5 мм [3, 5]. Параморфози є безбарвними, білими, жовтуватими, сірими, темно-сірими і чорними кристалами.

Параморфози складаються переважно з новоутворених фаз, таких як алмаз і лонсделейт, з деякою частиною реліктового чи новоутвореного графіту [6]. Лонсделейт і алмаз утворилися в результаті мартенситної фазової трансформації під час ударного стискування кристалів графіту кристалічних порід при падінні метеориту. Рентгенівська дифракція параморфоз показує, що структури трьох фаз (лонсделейт, алмаз і реліктовий графіт) характеризуються закономірними орієнтаційними зв'язками. Внутрішня будова параморфоз часто відображає характерне полісинтетичне двійникування кристалів первинного графіту по $(11\bar{2}1)$.

Параморфози мають легкий ізотопний склад вуглецю ($\delta^{13}\text{C}$ від $-21,84$ до $-14,80$ ‰, середнє значення $\delta^{13}\text{C} = -17,6$ ‰), близький до ізотопного складу графіту ($\delta^{13}\text{C}$ від $-22,0$ до $-20,9$ ‰) гранітоїдів і гнейсів, що складають структуру гірських порід [5].

У представленій роботі надано результати досліджень незвичайних кристалів нано-мікроалмазів, які наростили на зернах параморфоз в метеоритному кратері Білилівка, й обговорено їх можливе походження.

ВЗРАЗКИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Методами растрової електронної мікроскопії і рентгеноспектрального мікроаналізу вивчено декілька десятків параморфоз із метеоритного кратера Білилівка, серед яких було виявлено декілька параморфоз, на поверхні яких наростили нано-мікрокристали алмазних багатогранників. Розмір параморфоз коливається від 0,3 до 0,5 мм. Робота виконана в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України (м. Київ) на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Японія). Отримання РЕМ-

зображень і визначення хімічного складу алмазів здійснювали за прискорювальної напруги 20 кВ, струму зонда $6 \cdot 10^{-10}$ А і діаметра зонда 1–2 мкм.

ОСОБЛИВОСТІ МІКРОМОРФОЛОГІЇ ПАРАМОРФОЗ

На поверхні (0001) параморфоз із метеоритного кратера Білилівка розвинуті нові скульптури (двійникові штрихи, різні форми росту і розчинення) [7]. Подібні скульптури описано раніше для імпактних алмазів із метеоритного кратера Попігай в Сибіру [8]. Ці скульптури відсутні на поверхні (0001) кристалів графіту. Вище вказані скульптури орієнтовані строго вздовж напрямку $[10\bar{1}0]$ щодо контурів (0001) кристала вихідного графіту. Тригональні, гексагональні й квадратні (прямокутні) пірамідальні западини на (0001) поверхні параморфоз дуже схожі на від'ємні фігури на гранях октаедра і куба кристалів мантийного алмазу. Прямокутні та злегка округлі пластини на поверхні (0001) параморфоз мають антипод на цій же поверхні у вигляді западин. Симетрія цих прямокутних пластин та западин є такою ж, як і симетрія грані $(10\bar{1}0)$ гіпотетичного кристала лонсделейту. Прямокутні пластини і западини часто орнаментують поверхню (0001) чорних параморфоз, в яких багато фази лонсделейту. Такі параморфози можуть містити до 37%¹ та більше (50–80%) лонсделейту (виявлено за допомогою рентгенівського дифракційного дослідження порошкових зразків параморфоз) [3, 6].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Поверхня (0001) деяких параморфоз із метеоритного кратера Білилівка покрита нано-мікрочастинами алмазних багатогранників. Ці кристали було ідентифіковано як алмази за їх кристаломорфологією і складом (за енергодисперсійними спектрами). Хімічний склад багатогранників: до 99,2–99,9% вуглецю і невелика кількість домішок заліза (до 1,3% FeO). На рис. 2 показано одну з вивчених параморфоз чорно-сірого кольору, а на рис. 3 – її фрагмент з численними нано-мікроалмазами полієдричної форми на поверхні (0001) розміром від декілька десятків нанометрів до одного мікрметра і трохи більше.

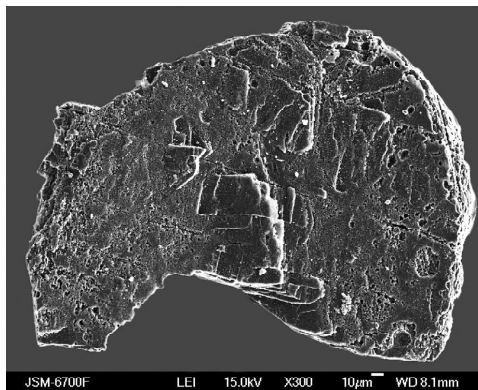


Рис. 2. РЕМ-зображення чорно-сірої параморфози з метеоритного кратера Білилівка з незвичайними нано-мікрочастинами алмазу.

Багатогранники – це окремі октаедри, їх незакономірні і закономірні зростки (двійники зростання і проростання по (111)), рідко – куб-октаедри

¹ Склад параморфоз і багатогранників наведено в % (за масою).

(рис. 4). Розташування багатогранників на поверхні параморфози хаотичне як на плоских ділянках, так і в западинах. Серед них особливо показовими та індикаторними є двійники і закономірні проростання октаєдрів (див. рис. 4, *a*), останні є не характерними для мантийних алмазів, але часто трапляються серед нано-мікроалмазів, отриманих з газової фази – на плівках CVD (chemical vapor deposition) алмазів. Багатогранники складаються з нанорозмірних сферичних частинок – глобул. Їх розміри коливаються в широкому інтервалі, досягаючи 30–40 нм. Через малі розміри внутрішня будова багатогранників точно не з'ясована. Однак спостерігається перехідний ряд від ксеноморфних агрегатів глобул через недосконалі кристали до ідеальних октаєдрів. Це дає підстави стверджувати про наявність полікристалічної глобулярної анатомії багатогранників. Чим менші і близькі за розмірами глобули, тим більш ізометричні октаєдри. Самі глобули складаються з численних округлих і ксеноморфних частинок (кластерів), розмір яких може трохи перевищувати декілька нанометрів. Структура глобул не відома, вони можуть складатися з частинок (скупчень кластерів) довільної орієнтації чи, наприклад, мати сферолітову будову як буває на CVD алмазних плівках [9]. Кожна глобула є полікристалом з шорсткою поверхнею. Такі ж глобули покривають майже суцільно поверхню (0001) параморфози, підкладкою для них є її лонсделейт-алмазна матриця. Глобули утворюють навіть скупчення у вигляді гірлянд. Всюди на глобули нарастають значно крупніші окремі багатогранники алмазу та їх різноманітні зростки (див. рис. 3, *б-г*). Сумісне знаходження глобул і багатогранників вказує на зміну температурного режиму кристалізації і дещо більш повільний ріст пізніше утворених багатогранників алмазу.

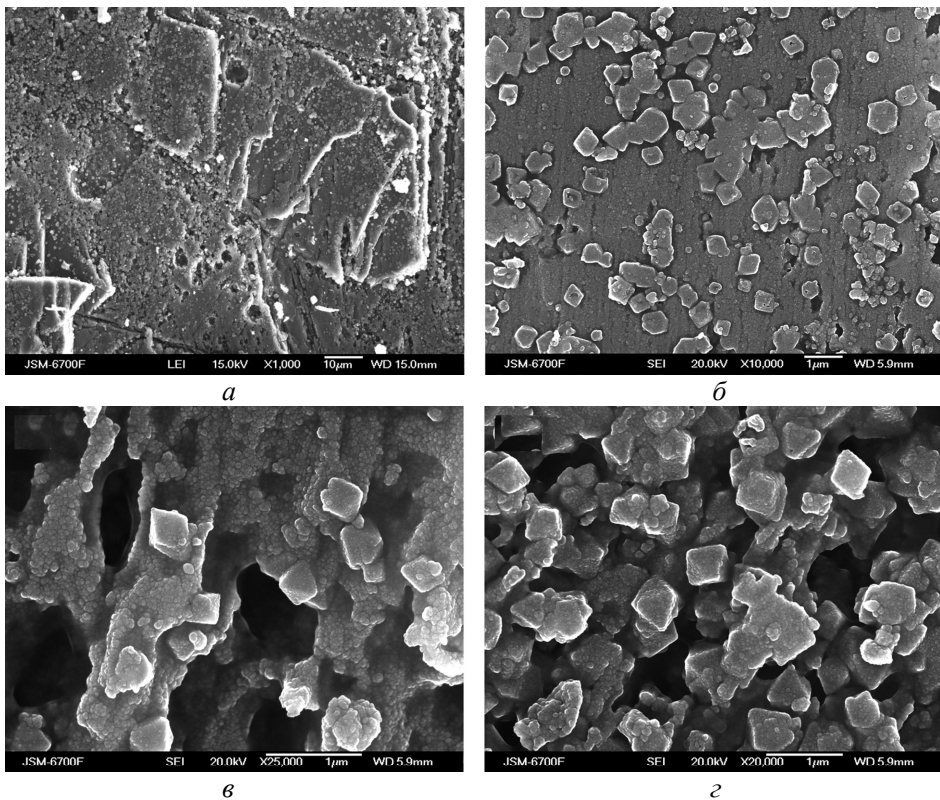


Рис. 3. РЕМ-зображення частини параморфози (див. рис. 2): фрагмент параморфози (*a*), деталізація поверхні (0001) фрагменту (*б-г*).

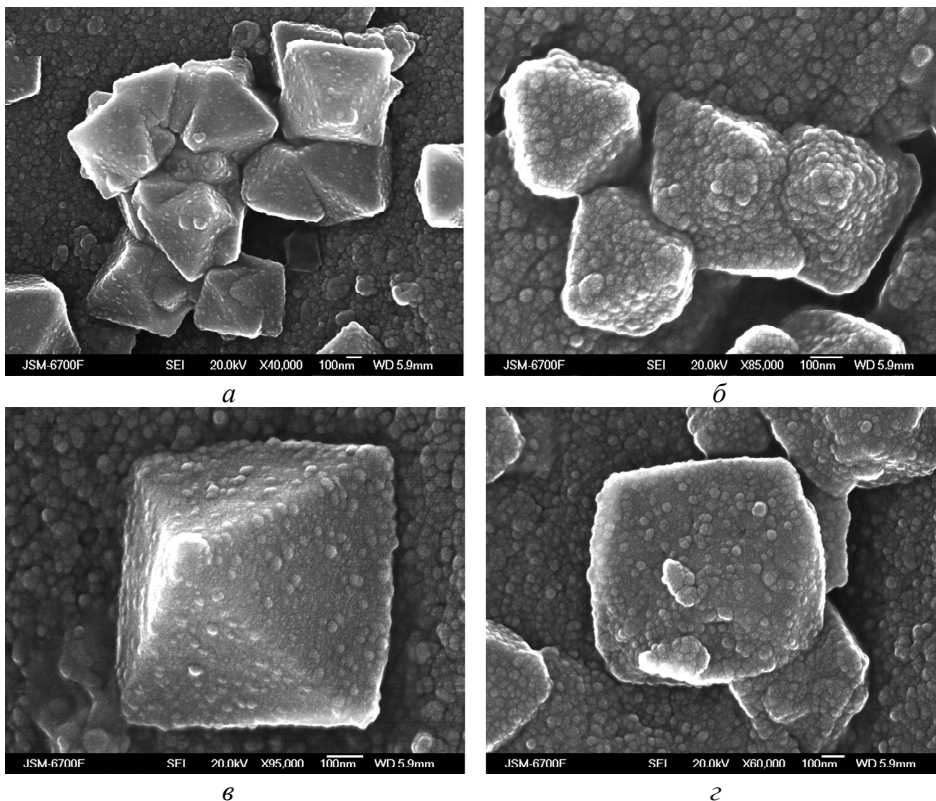


Рис. 4. РЕМ-зображення алмазних глобулярних багатогранників: октаедри та їх зростки (а–б), куб-октаедр (в, г).

Розроблена в минулому столітті [10–15] теорія кристаломорфології алмазів задовільно пояснює появу кристалічних форм на природних і синтетичних алмазних багатогранниках. Відомо, що більшості кристалів природного алмазу властивий антискелетний пошаровий тангенціальний або спіральний ріст по (111), іноді пошаровий ріст по (100). Тільки октаедр та інколи куб природних кристалів алмазу мають власні піраміди пошарового росту. Тому тільки їх октаедричні і зрідка кубічні грані мають плоску і гладку поверхню. Саме згідно з РВС-аналізом П. Хартмана (periodic bond chain theory) [12] октаедричні грані кристалів алмазу повинні мати плоску та гладку поверхню і віднесені до так званих F-граней (flat faces). Проте в нашому випадку грані октаедра мають глобулярну поверхню. Вивчені багатогранники утворено не шляхом пошарового росту, як у випадку октаедрів мантийного алмазу, а через закономірне впорядковане поєднання глобул – їх орієнтоване зростання. Така будова поверхонь граней октаедра дозволяє запропонувати модель кластерно-глобулярного росту кристалів цього алмазу з газової фази. Кластери виникають при конденсації вуглецю у газовій фазі і формують глобули, які осідають на (0001) поверхні імпаکتного апографітового алмазу і у випадку їх закономірної агрегації утворюють такі незвичайні октаедричні багатогранники. Подібний ріст (утворення глобул) має місце при синтезі CVD-нано-мікроалмазів [9, 16], але запропонована автором модель не зовсім знаходить пояснення в теорії цього синтезу, оскільки глобули утворюють багатогранники. Тобто алмазні багатогранники ростуть не через приєднання атомів вуглецю, а готовими наноблоками – глобулами. Це явище формування кристалів дещо нагадує епітаксійний ріст. Найвірогідніше, що одним із чинників такого незвичайного росту поліедрів є значне

пересичення мінералоутворювальної системи вуглецем і відповідно швидка кристалізація. Можливо рухомою силою такого процесу неklasичної кристалізації є мінімізація поверхневої енергії (як для глобул, так і для незвичайних полієдрів). Проте виникає питання про сили, які зумовлюють орієнтаційне впорядкування глобул.

Існує дві альтернативні моделі кристалізації алмазів із газової фази: пошаровим ростом багатогранників (часто при нарощуванні на алмазні підкладки) і утворенням ксеноморфних нано-мікрокристалів (глобул) із кластерів. Глобулярні частинки алмазу ростуть із газової фази при високому рівні пересичення. Іноді подібне явище глобулярного росту спостерігалось також на гранях $\{110\}$ CVD-алмазів [17], а серед мантійного алмазу мікроблоками ростуть деякі кубічні кристали. Нано-мікроблоковий ріст кристалів не є рідкістю як в природі, так і при їх синтезі [18]. Багато прикладів утворення кристалів через орієнтоване наростання наночастинок наведено в огляді [19].

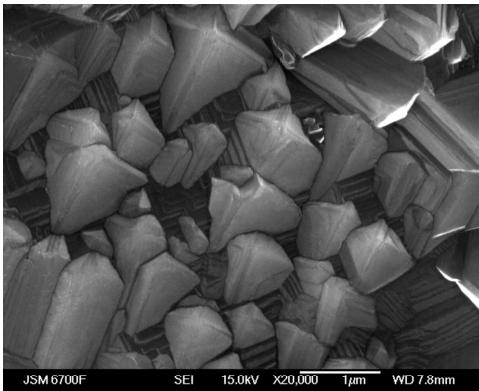


Рис. 5. РЕМ-зображення октаєдричних нано-мікрокристалів алмазу, які гомеопітаксійно наростили на поверхні (0001) імпактного апографітового алмазу з метеоритного кратера Попігай (Росія).

Інші за кристаломорфологією і механізмом росту мікроалмази було виявлено на кристалах імпактного апографітового алмазу з метеоритного кратера Попігай [20, 21]. Це різні багатогранники – октаєдри, куб-октаєдри і куби. Ці алмази мають плоскі і гладкі грані октаєдра, рідше куба. Тобто, вони ростуть пошарово по (111) шляхом приєднання окремих атомів вуглецю. Мінералоутворювальним середовищем росту для такого алмазу міг бути не тільки газ, а і розплав.

На рис. 5 показано унікальне явище алмазної гомеопітаксії на поверхні (0001) білої параморфози із цього кратера. Крихітні строго орієнтовані алмазні октаєдри виростають майже на чистій алмазній матриці параморфози. Їх розмір не перевищує 2–10 мкм.

Ймовірно, вивчені нано-мікроалмази з метеоритного кратера Білилівка утворилися як продукт конденсації вуглецю з газової плазми, яка виникає при потужних імпактних явищах. Подібні за походженням алмази виявлено в метеоритних кратерах Ріс (Німеччина) і Чиксулуб (Мексика) (Ries and Chicxulub impact craters) та у так званих катастрофічних горизонтах Землі (шар відкладів на межі крейдового періоду і палеогену, утворився приблизно 65 млн років тому) [22–26]. Але майже всі знайдені наноалмази цих проявів є ксеноморфними кристалами.

ВИСНОВКИ

Кристали нано-мікроалмазів з метеоритних кратерів Землі мають три морфології:

- багатогранники з глобулярною поверхнею граней, які виступають як сукупність закономірно пов'язаних і впорядкованих нанорозмірних сферичних частинок;
- багатогранники з плоскою та гладкою поверхнею граней;
- ксеноморфні нанокристали.

Глобулярні багатогранники нано-мікроалмазів є свідченням незвичайного нано-мікроблокового механізму росту кристалів у природі – їх формування агрегацією і орієнтованим (когерентним) приєднанням глобул. Для природного алмазу такий неklasичний механізм росту полієдрів раніше був невідомий. Враховуючи умови синтезу плівок CVD-алмазів, можна припустити, що при відносно низьких температурах і значному пересиченні вуглецем мінералоутворювальної системи утворюються ксеноморфні кристали і глобулярні багатогранники нано-мікроалмазів (швидкий ріст), а нано-мікроалмази в полієдричній формі з гладкими і плоскими гранями – при більш високих температурах і помірному чи низькому насиченні (більш повільна кристалізація).

Можливо, одиночні сферичні алмазні нанозерна – це якраз знайдені у катастрофічних шарах Землі ксеноморфні наноалмази. Такі крихітні алмази мають велике наукове й освітнє значення, оскільки вони є важливими показниками грандіозного космічного впливу на Землю.

Описаны необычные кристаллы нано-микроалмаза, обнаруженные в метеоритном кратере, и представлена информация о ранее неизвестном механизме роста алмазных многогранников – их формирование глобулями. Обнаружено, что нано-микроалмазы в метеоритном кратере очень похожи на глобулярные кристаллы, вместе с тем имеют октаэдрическую огранку. Морфология и состав нано-микроалмазов изучены соответственно с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Эти крошечные кристаллы алмаза выросли на зерне импактного апографитового алмаза из метеоритного кратера Билювка на Украинском щите. Поверхностная морфология этих кристаллов указывает на то, что нано-микроалмазы образованы вследствие осаждения из газовой фазы сразу после образования импактного алмаза – трансформации графита в алмаз и лонсделейт.

Ключевые слова: природный импактный апографитовый алмаз, нано-микроалмазы, морфология, глобулярные полиэдры, рост кристаллов, метеоритный кратер Билювка, Украинский щит.

Here, we report about unusual crystals of natural nano-microdiamond found in meteorite crater. Also this is a notice about previously unknown mechanism of a growth of diamond polyhedrons – their formation by globules. Recently it has been found that the nano-microdiamonds in meteorite crater are very similar to the globular crystals, at the same time they have octahedral faceting. The morphology and composition of the nano-microdiamonds were studied by scanning electron microscopy and with an energy dispersive X-ray analyser respectively. These tiny crystals are grown on the grain of impact apographitic diamond from the Bilylivka meteorite crater (Zapadnaya impact crater) on the Ukrainian Shield. Surface morphology of these crystals indicates that the nano-microdiamonds formed by a vapor-deposition process immediately after the formation of an impact diamond – the transformation of graphite into diamond and lonsdaleite.

Keywords: natural impact apographitic diamond, nano-microdiamond, morphology, globular polyhedrons, crystal growth, Zapadnaya meteorite crater, the Ukrainian Shield.

1. Gurov E. P., Gurova E. P., Rakitskaya R. B. Impact diamonds in the craters of the Ukrainian Shield // Meteoritics. – 1995. – **30**. – P. 515–516.
2. Gurov E. P., Gurova E. P., Rakitskaya R. B. Impact diamonds of the Zapadnaya crater: Phase composition and some properties // Meteor. Planet. Sci. – 1996. – **31**. – A56.
3. Вальтер А. А., Гурский Д. С., Еременко Г. К. Алмазоносные астроблемы Украины и природа высоких концентраций импактного алмаза // Мінерал. журн. (Україна). – 1998. – **20**, № 6. – С. 48–63.
4. Gurov E. P., Gurova E. P., Socur T. M. Geology and petrography of the Zapadnaya crater in the Ukrainian Shield // Impacts in Precambrian Shields / Eds. J. Plado, L. J. Pesonen. – Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2002. – P. 173–188.

5. Цымбал С. Н., Квасниці В. Н., Цымбал Ю. С., Мельничук Э. В. Алмаз из импактитов Белиловской (Западная) астроблемы (Украинский щит) // *Мінерал. журн. (Україна)*. – 1999. – **21**, № 2/3. – С. 45–52.
6. Oleinik G. S., Valter A. A., Erjomenko G. K. The structure of high lonsdaleite diamond grains from the impactites of the Belilovka (Zapadnaja) astrobleme (Ukraine) // 34th Lunar and Planetary Science Conf. (LPSC). – League City, Texas, US, 17–21 March, 2003: Abstr. – Houston, Texas, US: 2003. – N 1561.
7. Квасниці В. М., Вірт Р., Цимбал С. М. Нано-мікроморфологія та анатомія імпактних апографітових алмазів з астроблеми Білілівка (Западна) (Український щит) // *Мінерал. журн. (Україна)*. – 2015. – **37**, № 4. – С. 36–45.
8. Kvasnytsya V., Wirth R. Micromorphology and internal structure of apographitic impact diamonds: SEM and TEM study // *Diam. Relat. Mater.* – 2013. – **32**. – P. 7–16.
9. Мельникова В. А., Колесниченко Г. А., Найдич Ю. В. Сферолитовий характер кристалізації осаждених из газовой фазы алмазных пленок // *Доп. НАН України*. – 1996. – **9**. – С. 99–104.
10. Wells A. F. Crystal habit and internal structure // *Philosoph. Magazine*. – 1946. – **37**, N 266. – P. 184–199.
11. Wolff G. A. Faces and habits of diamond type crystals // *Am. Mineral.* – 1956. – 41 (60). – P. 60–66.
12. Hartman P. The non-uniform distribution of faces in a zone // *Zeit. Kristallographie*. – 1965. – **121**. – P. 78–80.
13. Sunagawa I. Morphology of natural and synthetic diamond crystals // *Mater. Sci. Earth's.* – Tokyo: Inter, TERRA Pub., 1984. – P. 303–330.
14. Sunagawa I. Morphology of diamonds // *Morphology and phase equilibrium of minerals (Materials of IMA, 1982)*. – Sophia, 1986. – P. 195–207.
15. Sunagawa I. *Crystals: Growth, Morphology, and Perfection*. – Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press, 2005. – 308 p.
16. Hemley R. J., Chen Yu-Ch., Yan Ch.-Sh. Growing diamond crystals by chemical vapor deposition // *Elements*. – 2005. – **1**, N 2. – P. 105–108.
17. Schermer J. J., van Enkevort W. J. P., Giling L. J. Flame deposition and characterization of large type IIA diamond single crystals // *Diam. Relat. Mater.* – 1994. – 3. – P. 408–416.
18. Наномінералогія: ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Отв. ред. Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, В. И. Ракин. – СПб: Наука, 2005. – 581 с.
19. Ivanov V. K., Fedorov P. P., Baranchikov A. Ye., Osiko V. V. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth // *Rus. Chem. Rev.* – 2014. – **83**, N 12. – P. 1204–1222.
20. Kvasnytsya V., Wirth R., Piazzolo S., Jacob D. E., Trimby P. Surface morphology and structural types of natural impact apographitic diamonds // *J. Superhard Mater.* – 2016. – **38**, N 2. – P. 71–84.
21. Вальтер А. А., Еременко Г. К., Квасниці В. Н., Полканов Ю. А. Ударнометаморфогенные минералы углерода. – К.: Наук. думка, 1992. – 172 с.
22. Carlisle D. B., Bratman D. R. Diamonds at the K/T boundary // *Nature*. – 1991. – 352. – P. 709.
23. Gilmour I., Russell S. S., Arden J. W., Lee M. R., Franchi I. A., Pillinger C. T. Terrestrial carbon and nitrogen isotopic ratios from Cretaceous-Tertiary boundary nanodiamonds // *Science*. – 1992. – **258**. – P. 1624–1626.
24. Hough R. M., Gilmour I., Pillinger C. T., Arden J. W., Gilkes K. W. R., Yuan J., Milledge H. J. Diamond and silicon carbide in impact melt rock from the Ries impact crater // *Nature*. – 1995. – **378** (2). – P. 41–44.
25. Hough R. M., Gilmour I., Pillinger C. T. Diamonds from the iridium-rich K-T boundary layer at Arroyo el Mimbral, Tamaulipas, Mexico // *Geology*. – 1997. – **25** (10). – P. 1019–1022.
26. Hough R. M., Gilmour I., Pillinger C. T. Carbon isotope study of impact diamonds in Chicxulub ejecta at Cretaceous-Tertiary boundary sites in Mexico and the Western Interior of the United States // *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution II* / Eds. B. O. Dressler, V. L. Sharpton. – Geological Society of America, 1999. – Special paper, 339. – P. 215–222.

Надійшла 04.10.17