
МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 553.81:548.54

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ, НАРАСТАЮЩИХ НА ИМПАКТНЫЕ АЛМАЗЫ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

© 2021 г. А. И. Чепуров^{1,*}, Е. И. Жимулов¹, В. М. Сонин¹, А. А. Чепуров¹, З. А. Карпович¹,
С. В. Горяйнов¹, В. П. Афанасьев¹, академик РАН Н. П. Похilenко¹

Поступило 21.04.2021 г.

После доработки 21.05.2021 г.

Принято к публикации 23.05.2021 г.

Приводятся экспериментальные результаты по росту кубического алмаза на лонсдейлит-содержащих алмазах Попигайской астроблемы при 5.5 ГПа и 1450°С в системе Fe–Ni–C. Вследствие одновременного возникновения нескольких центров кристаллизации рост кубической формы углерода с алмазной структурой (алмаз) происходил в виде сростка. Вероятно, это обусловлено спецификой строения паракристаллов импактных алмазов из наноразмерных кристаллитов (10–100 нм) или полисинтетическим двойникованием, унаследованным от кристаллов графита при стрессовом воздействии сверхвысокого давления. Цвет наросших кристаллов алмаза желтый и является типичным для алмазов, выращенных в системе Fe–Ni–C. Преобладающая морфологическая форма выращенных кристаллов – октаэдр с дополнительными гранями куба, ромбододекаэдра, тетрагонтириоктаэдра.

Ключевые слова: алмаз, рост кристаллов, высокие давление и температура, Попигайская астроблема, импактиты

DOI: 10.31857/S2686739721090061

Изучение Попигайской астроблемы, открытой в 1971 г. В.Л. Масайтисом, представляет большой научный и практический интерес, поскольку она содержит огромные запасы алмазов с необычными свойствами. В импактных алмазах Попигайской астроблемы кубическая фаза с 3C-структурой (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) и лонсдейлит с 2H-структурой (пространственная группа $P\bar{6}_3/mmc$) находятся во взаимном срастании. При этом до сих пор остается открытым вопрос: что такое лонсдейлит в таких срастаниях?

На основании экспериментальных исследований при сверхвысоких давлениях предполагается образование лонсдейлита как самостоятельной фазы и в других объектах метеоритного происхождения [1–3]. С другой стороны, лонсдейлит, возможно, не является самостоятельной фазой, а представляет собой дефектную структуру кубического алмаза при твердофазовом превращении из графита при сверхвысоких давлениях за чрезвычайно короткое время (микросекунды) [4, 5].

Общепризнано, что образование лонсдейлита-содержащих импактных алмазов происходило в ходе катастрофического явления – масштабного взрыва на поверхности Земли в результате падения крупного метеорита. Импактное событие привело к трансформации кристаллов графита, содержащихся в гнейсах – породах мишени, в алмазы, т.е. алмазы астроблемы являются параметофозами [8].

Изучение импактных алмазов Попигайской астроблемы проводили многие исследователи [4, 6–9]. Были изучены многие особенности алмазов, включая макро- и микроморфологию, внутреннее строение, изотопный состав, а также геохимические и петрологические особенности вмещающих пород, геологическое строение астроблемы. В частности, на некоторых импактных алмазах было обнаружено нарастание ограненных кристаллов кубической фазы в постимпактных условиях, что указывает на сохранение высокого давления в течение некоторого времени после прохождения фронта ударной волны [6]. В связи с этим возникают следующие вопросы. Может ли алмаз в условиях статических давлений нарастать на лонсдейлит-содержащие фрагменты импактных алмазов и, соответственно, могут ли эти фрагменты служить затравками для роста моно-

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

*E-mail: chepurov@igm.nsc.ru

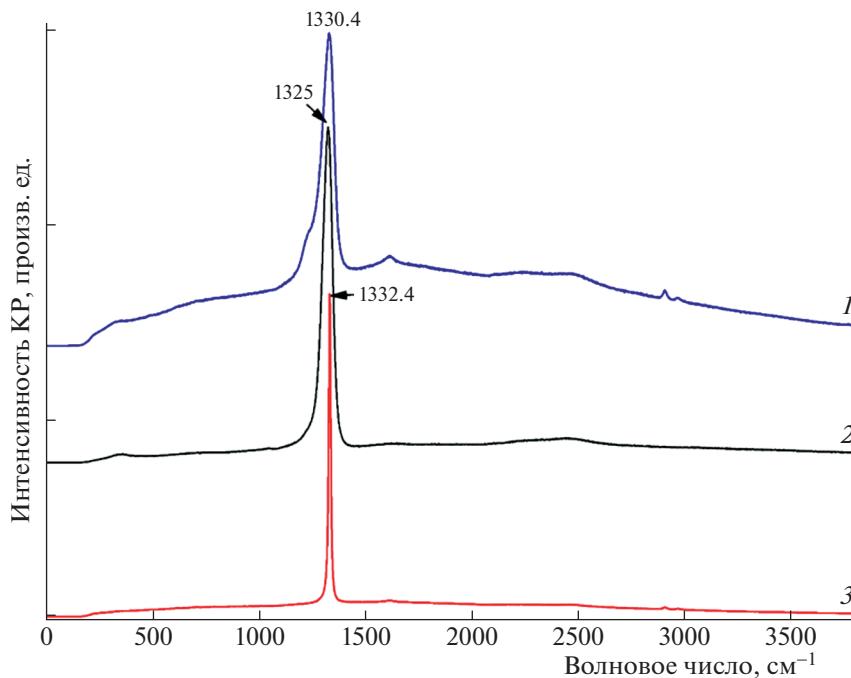


Рис. 1. КР-спектры трех образцов импактных алмазов (Попигайская астроблема) при УФ-возбуждении лазерной линией с длиной волны $\lambda = 325$ нм.

кристаллов алмазов? Как это отражается на морфологии растущих кристаллов?

В настоящей публикации приводятся первые результаты экспериментов по росту алмаза на затравках — лонсдейлит-содержащих паракристаллах импактных алмазов Попигайской астроблемы.

Эксперименты проводили на многопулансонном аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” (БАРС) в твердофазовой ячейке высокого давления (ЯВД) из спрессованных порошков ZrO_2 , MgO , CaO по методике, созданной в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН [10–12]. Точность определения температуры в кристаллизационном объеме внутри графитового нагревателя составляла $\pm 25^\circ\text{C}$. В качестве реферов для калибровки давления в ячейке высокого давления использовали $PbSe$ и Bi . Точность определения давления ± 0.2 ГПа. В качестве за-

травочных кристаллов, на которые наращивали алмаз, использовали кристаллы импактных алмазов Попигайской астроблемы. Затравки (импактные алмазы) располагали таким образом, что рост алмаза происходил на пинакоидах паракристаллов, поскольку плоскость графита (0001), по которому сформировались параметры алмаза, соответствует плоскости (111) кубического алмаза [7].

Перед опытами затравки исследовали с помощью КР-спектроскопии для определения содержания лонсдейлита (рис. 1, табл. 1). По соотношению интенсивности полос КР лонсдейлита и алмаза [13] установлено, что содержание лонсдейлита в образцах варьировало от 0 до 25 мас. %. Выделено 3 категории алмазных затравок по содержанию в них лонсдейлита: без лонсдейлита (а), с промежуточным (б) и с максимальным (в) для данных образцов содержанием лонсдейлита. На подложке из смеси ZrO и $CsCl$, расположенной

Таблица 1. Данные КР-измерений трех образцов импактных алмазов (Попигайская астроблема). Длина волны УФ лазера $\lambda = 325$ нм

Параметр	Образец-1 (w1)	Образец-2 (w2)	Образец-3 (w3)
Основная полоса КР (см ⁻¹)	1330.4	1325	1331.7
Ширина основной полосы (см ⁻¹)	65	56	10.8
Содержание лонсдейлита (мас. %)	25 ± 5	16 ± 5	0

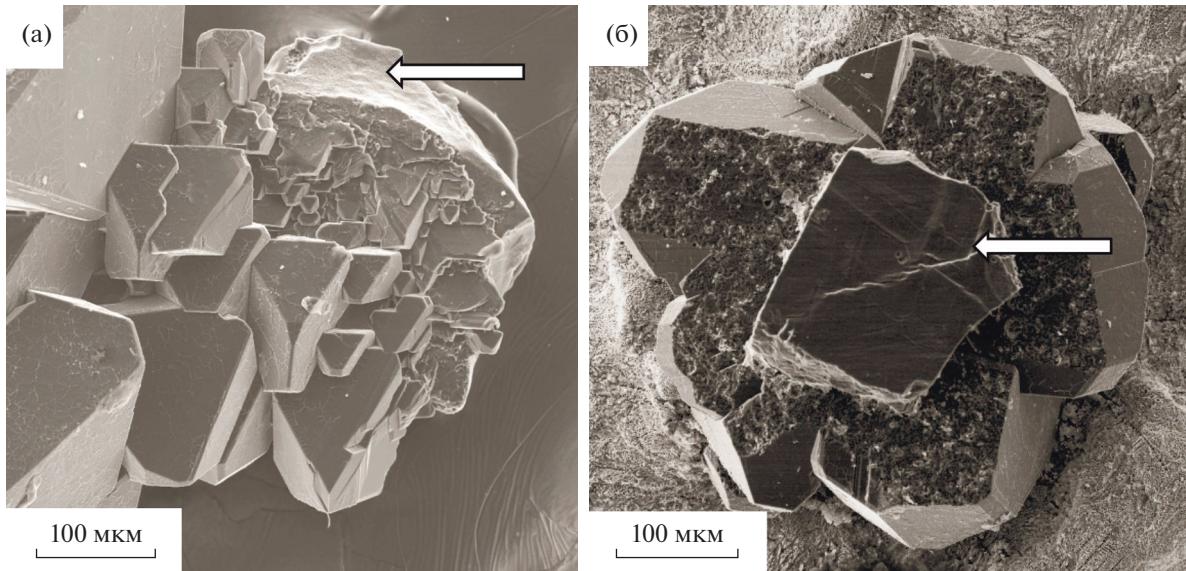


Рис. 2. Кристаллы алмаза, нарощенные на затравки импактных алмазов: (а) вид сверху; (б) вид со стороны затравки. Стрелками обозначены затравки импактных алмазов. СЭМ-изображения.

ной в нижней части кристаллизационного объема, помещали 9 затравок. Сверху затравки покрывали кусочками Pt-фольги с целью защиты затравок от растворения. Выше располагали диск из Fe–Ni-сплава (36 мас. % Ni) и источник углерода – графит МГ ОСЧ (99.99 мас. % C). Всю сборку кристаллизационного объема размещали в капсуле из спрессованного порошка MgO.

Предварительно в калибровочных опытах определили время, необходимое для растворения Pt-фольги в металлическом расплаве в условиях эксперимента, – 1.5 ч. В опытах длительностью более 1.5 ч Pt полностью растворялась в Fe–Ni-расплаве, и на затравках отмечался рост алмаза. Было проведено два эксперимента при давлении 5.5 ГПа и температуре 1450°C продолжительностью 2.5 и 3 ч (без учета времени растворения защитного слоя из Pt-фольги).

После проведения опыта ЯВД извлекали из аппарата высокого давления и разбирали. Извлеченный образец представлял собой композит, состоящий из слоя синтезированного алмаза (в источнике углерода), слоя металла и подложки с нарощими на затравки кристаллами алмаза. Образцы растворяли в смеси кислот HCl и HNO₃, выделенные алмазы очищали в окислительной смеси (раствор K₂Cr₂O₇ в концентрированной H₂SO₄).

Затравки с нарощими кристаллами исследовали на оптическом (“Olympus” BX35) и сканирующем электронном микроскопах (СЭМ) MIRA LMU, а также на рентгеноспектральном микронализаторе “JXA”-8100 в ЦКП ИГМ СО РАН. Спектры комбинационного рассеяния были записаны на спектрометре “Horiba Jobin Yvon”

LabRam HR800 с 1024-многоканальным детектором CCD (Andor). Спектры КР возбуждались лазерным излучением UV линией 325 нм He-Cd-лазера и линией 532 нм неодимового лазера (Nd:Y₃Al₅O₁₂) с мощностью излучения 5 мВт на образце.

В результате проведенных экспериментов на импактных алмазах Попигайской астроблемы установлен нарост кристаллов алмаза. По данным КР-спектроскопии при PT-параметрах опытов лондстейлит в затравочных кристаллах сохранился. Размер выросших индивидов алмаза зависит от времени: в опыте длительностью 1 ч (№ 4-4) размер кристаллов варьировал от 0.1 до 0.3 мм, в опыте длительностью 1.5 ч (№ 4-27) размер кристаллов находился в диапазоне от 0.2–0.5 мм. Средняя линейная скорость роста кристаллов кубического алмаза на затравочных кристаллах импактных алмазов составила 0.2 мм/час.

На рис. 2 показаны затравочные кристаллы импактного алмаза и нарощенные на них кристаллы кубического алмаза. Цвет нарощенных кристаллов кубического алмаза желтый и является типичным для алмазов, выращенных в системе Fe–Ni–C. В целом морфология новообразованных кристаллов алмаза является обычной для данной системы. Преобладающая морфологическая форма – октаэдр с дополнительными гранями куба, ромбододекаэдра, тетрагонтиооктаэдра. Границы кристаллов новообразованного алмаза плоские и гладкие.

Отличием нарощающих кристаллов на импактном алмазе от роста на монокристальной затравке алмаза является то, что рост алмаза проис-

ходил из разных точек затравки. Как следствие, присутствовал многоглавый рост кристаллов. На одной затравке присутствовало 10–15 и более субиндивидов алмаза. Другим характерным отличием является присутствие двойников по шпинелевому закону среди наросших индивидов алмаза. Нарастание лонсдейлита на затравки импактных алмазов в условиях опытов не имело места.

Таким образом, морфология выросших кристаллов кубической фазы в целом аналогична для алмазов, выращиваемых в системе Fe–Ni–C при высоком давлении. Образование двойников в друзовом агрегате алмаза может быть вызвано не только двойниковой структурой лонсдейлита-содержащих алмазов [5, 14], но и быть следствием взаимного влияния при росте в друзовом агрегате [15].

ВЫВОДЫ

В проведенных экспериментах при давлении 5.5 ГПа, температуре 1450°C продолжительностью 2.5 и 3 ч на лонсдейлите-содержащих алмазах Попигайской астроблемы кристаллизовался алмаз. Рост кубической фазы алмаза в виде сростка является следствием одновременного возникновения нескольких центров кристаллизации, что обусловлено спецификой строения паракристаллов импактных алмазов из наноразмерных кристаллитов (10–100 нм) или полисинтетическим двойникованием, унаследованным от кристаллов графита при стрессовом воздействии сверхвысокого давления [6, 7, 14]. Вероятно, что процесс нарастания кубической фазы углерода на импактных алмазах возможен в природных условиях на этапе снижения сверхкритических *PT*-параметров после импактного события.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 075-15-2020-781.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bundy F.P., Kasper J.S. Hexagonal Diamond – A New Form of Carbon // Journal of Chemical Physics. 1967. V. 46 (9). P. 3437–3446.
2. Frondel C., Marvin U.B. Lonsdaleite, a Hexagonal Polymorph of Diamond // Nature. 1967. V. 214. P. 587–589.
3. Shiell T.B., McCulloch D.G., Bradby J.E., Haberl B., Roehler R., McKenzie D.R. Nanocrystalline Hexagonal Diamond Formed from Glassy Carbon // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 37232. <https://doi.org/10.1038/srep37232>
4. Сохор М.И., Футергендер С.И. Рентгенографическое исследование образования кубический алмаз // Кристаллография. 1974. Т. 19 (4). С. 758–762.
5. Nemeth P., Garvie L.A.J., Aoki T., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Buseck P.R. Lonsdaleite is Faulted and Twinned Cubic Diamond and Does Not Exist as a Discrete Material // Nature Communications. 2014. V. 20. P. 55447. <https://doi.org/10.1038/ncomms6447>
6. Вальтер А.А., Еременко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.А. Ударно-метаморфогенные минералы углерода. Киев: Наукова думка, 1992. 172с.
7. Квасница В.Н., Зинчук Н.Н., Контиль В.И. Типоморфизм микрокристаллов алмаза. М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 1999, 224 с.
8. Masaitis V.L. Impact Diamonds of the Popigai Astrobleme: Main Properties and Practical Use // Geology of Ore Deposits. 2013. V. 55 (8). P. 607–612. <https://doi.org/10.1134/S1075701513080084>
9. Afanasiev V., Gromilov S., Sonin V., Zhimulev E., Chepurov A. Graphite in Rocks of the Popigai Impact Crater: Residual or Retrograde? // Turkish Journal of Earth Sciences. 2019. V. 28. P. 470–477. <https://doi.org/10.3906/yer-1808-6>
10. Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Агафонов Л.В., Сонин В.М., Чепуров А.А., Томиленко А.А. Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме // Геология и геофизика. 2013. Т. 54 (4). С. 533–544.
11. Жимулев Е.И., Сонин В.М., Миронов А.М., Чепуров А.И. Влияние содержания серы на кристаллизацию алмаза в системе Fe–C–S при 5.3–5.5 ГПа и 1300–1370°C // Геохимия. 2016. Т. 54 (5). С. 439–446.
12. Chepurov A., Sonin V., Dereppe J-M., Zhimulev E., Chepurov A. How Do Diamonds Grow in Metal Melt Together with Silicate Minerals? An Experimental Study of Diamond Morphology // European Journal of Mineralogy. 2020. V. 32. P. 41–55. <https://doi.org/10.5194/ejm-32-41-2020>
13. Goryainov S.V., Likhacheva A.Y., Rashchenko S.V., Shukin A.S., Afanas'ev V.P., Pokhilenko N.P. Raman Identification of Lonsdaleite in Popigai Impactites // Journal of Raman Spectroscopy. 2014. V. 45. P. 305–313.
14. Kvasnytsya V., Wirth R. Micromorphology and Internal Structure of Apographic Impact Diamonds: SEM and TEM Study // Diamond and Related Materials. 2013. V. 32. P. 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.11.010>
15. Chepurov A.I., Sonin V.M., Fedorov A.I. Formation on Growth Twins on Mutual Contact of Diamond Crystals // Crystal Research and Technology. 2000. V. 35 (8). P. 921–926.

MORPHOLOGY OF CRYSTALS GROWING ON IMPACT DIAMONDS OF THE POPIGAI ASTROBLEME (EXPERIMENTAL DATA)

A. I. Chepurov^{a, #}, E. I. Zhimulev^a, V. M. Sonin^a, A. A. Chepurov^a, Z. A. Karpovich^a, S. V. Goryainov^a,
V. P. Afanasiev^a, and Academician of the RAS N. P. Pokhilenko^a

^a Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

[#]E-mail: chepurov@igm.nsc.ru

Experimental results on the growth of cubic diamond on lonsdaleite-bearing diamonds from the Popigai astrobleme at 5.5 GPa and 1450°C in the Fe–Ni–C system are presented. Due to the simultaneous appearance of several crystallization centers, the growth of the cubic diamond phase (diamond) occurred in the form of an aggregate. This is probably due to the specific structure of the paracrystals of impact diamonds from nanosized crystallites (10–100 nm) or polysynthetic twinning inherited from graphite crystals under ultrahigh pressure stress. The color of the overgrown crystals of diamond is yellow and is typical of diamonds grown in the Fe–Ni–C system. The predominant morphological shape of the grown crystals is octahedra with additional faces of cube, rhombic dodecahedron, and tetragonal-trioctahedra.

Keywords: diamond, crystal growth, Popigai astrobleme, high pressure and high temperature, impactites