

*На правах рукописи*



**КАРПОВИЧ Захар Алексеевич**

**Нарастание кристаллов алмаза на лонсдейлитсодержащие  
фрагменты импактных алмазов Попигайской астроблемы в статических  
условиях высоких давлений и температур (экспериментальные данные).**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

**НОВОСИБИРСК 2022**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

Научный руководитель

Жимулев Е.И., доктор геолого-минералогических наук

Официальные оппоненты:

Васильев Евгений Алексеевич, доктор геолого-минералогических наук ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Винс Виктор Генрихович, доктор физико-математических наук. Директор ООО «ВЕЛМАН».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится 27 сентября 2022 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 003.067.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН (в конференц-зале).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Коптюга, 3  
Факс: 8 (383) 333-21-30, 333-27-92  
e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН и на сайте:  
<https://www.igm.nsc.ru/index.php/obrazov/dissoverty/d-003-067-02/zashchity>

Автореферат разослан 15 августа 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор геолого-минералогических наук

О.Л. Гаськова

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность исследования**

Общепризнано, что образование лонсдейлитсодержащих импактных алмазов происходило в ходе катастрофического явления – масштабного взрыва на поверхности Земли в результате падения крупного метеорита.

Изучение импактных алмазов Попигайской астроблемы проводили многие исследователи [Сохор, Футергендлер, 1974; Налетов и др., 1985; Вальтер и др., 1992; Квасница и др., 1999; Denisov et al., 2011; Masaitis, 2013; Afanasiev et al., 2019, Афанасьев и др., 2019]. Были изучены многие особенности этих алмазов, включая макро- и микроморфологию, внутреннее строение, изотопный состав, а также геохимические и петрологические особенности вмещающих пород, геологическое строение астроблемы. Но, несмотря на многолетние и всесторонние исследования импактных алмазов из Попигайской астроблемы, остается ряд вопросов.

Что такое лонсдейлит: самостоятельная фаза, как предполагали [Bundy, Kasper, 1967], или дефект структуры кубического алмаза? Может ли кубический алмаз в условиях статических давлений нарастать на лонсдейлитсодержащие импактные алмазы и как это отражается на морфологии растущих кристаллов? Обнаруженные мелкокристаллические и нанокристаллические кубические алмазы в астроблемах [Kvasnytsya et al., 2016], в том числе на паракристаллах импактных алмазов, так же представляют интерес для экспериментального моделирования.

Наконец, изучение кристаллизации искусственных алмазов на импактных алмазах огромного Попигайского месторождения важно для практических целей (проектирование и изготовление алмазного инструмента).

**Объектом исследования** являются импактные лонсдейлитсодержащие алмазы Попигайской астроблемы.

### **Цель работы и задачи исследования**

Цель – изучение взаимоотношений лонсдейлитсодержащих импактных алмазов Попигайской астроблемы с кубическим алмазом на основе экспериментального моделирования особенностей нарастания кристаллов алмаза на лонсдейлитсодержащие фрагменты в статических условиях высоких давлений и температур.

Задачи:

1. Разработать методику экспериментальных исследований для наращивания кристаллов алмаза на импактные кристаллы в системах на основе расплава железа и провести опыты по росту кристаллов алмаза в системе Fe-C с добавлением серы.
2. Провести эксперименты по наращиванию кристаллов алмаза на импактные алмазы разных типов при высоких P-T параметрах.
3. Исследовать полученные образцы после опытов методами оптической и электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, фотолюминесценции и рентгенофазового анализа.

4. Определить особенности нарастания кристаллов кубической фазы (алмаза) на паракристаллы импактных лонсдейлитсодержащих алмазов Попигайской астроблемы разных типов.
5. Оценить влияние содержания лонсдейлитового компонента на рост кристаллов алмаза.
6. Провести сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными по природным импактным алмазам Попигайской астроблемы.

#### **Фактический материал и личный вклад автора**

Работа основана на результатах экспериментальных исследований, проведенных в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук в период с 2018 по 2022 годы. Автором самостоятельно выполнен литературный анализ. Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате типа разрезная сфера «БАРС» при давлении 5.5-6 ГПа, температуре 1450°C в системах: Fe-Ni-C (на затравках импактных лонсдейлитсодержащих алмазах Попигайской астроблемы) и Fe-S-C (синтез и рост кристаллов малоазотных алмазов). Автор принимал личное участие в экспериментах, включая сборку реакционных ячеек, проведение опытов и исследование полученных образцов. Проведено более 50 экспериментов при высоких давлениях и температурах. В работе применялся комплексный подход к исследованию полученных образцов. Автором были лично изучены как природные образцы, так и экспериментальные образцы, полученные в опытах при высоких P-T параметрах. Использовались методы ИК-спектроскопии и КР-спектроскопии, XRD, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) MIRA LMU, оптической микроскопии.

#### **Основные защищаемые положения**

1. Введение серы в систему Fe-C в количестве 1 мас.% не увеличивает P-T параметры роста кристаллов алмаза, но существенно снижает концентрацию примесного азота. Алмазы растут в виде прозрачных, почти бесцветных кристаллов с содержанием примесного азота в диапазоне 20-40 ppm. Азот в алмазах находится, в основном, в азотно-вакансионных комплексах в разных состояниях заряда ( $NV^0$ ,  $NV^-$ ) и, в меньшей степени, в A и H3 центрах.
2. При 5.5 ГПа и 1450°C в системе Fe-Ni-C на импактные лонсдейлитсодержащие паракристаллы алмаза происходит нарастание кубической алмазной фазы. Рост лонсдейлита не имеет места. Соотношение лонсдейлит/алмаз в затравочных паракристаллах сохраняется неизменным.
3. В системе Fe-Ni-C при 5.5 ГПа и 1450°C ориентация нарастающих микрокристаллов кубической алмазной фазы зависит от содержания лонсдейлита в исходных импактных паракристаллах: при 0-25 мол.% формируются параллельные и субпараллельные индивиды, при 45-55 мол.% – разноориентированные микрокристаллы новообразованной кубической фазы алмаза. Образование сростка субпараллельных

микроструктур алмаза соответствует подобным образованиям на природных импактных алмазах Попигайской астроблемы с малым содержанием лонсдейлита.

### **Научная новизна**

Впервые проведены эксперименты при высоких P-T параметрах по наращиванию кристаллов алмаза на импактные лонсдейлитсодержащие алмазы Попигайской астроблемы. Детально изучено взаимодействие подложки импактного алмаза с новообразованными кристаллами алмаза и показано зональное строение перехода между ними.

На импактных алмазах в системе Fe-Ni-C при 5.5 ГПа и 1450 °С нарастают субиндивиды кубической алмазной фазы, формирующие сросток кристаллов, причем на алмазах типа 1 субиндивиды находятся в одной ориентировке, а алмазах типа 2 – субиндивиды разориентированы: установлено, что нарастание кристаллов кубического алмаза на фрагменты импактных лонсдейлитсодержащих алмазов происходит одновременно из разных центров зародышеобразования с образованием незакономерных сростков.

Показано, что в системе Fe-S-C в присутствии серы в количестве 1 мас.% от массы металла происходит существенное уменьшение содержания азота в кристаллизующихся алмазах.

Сделаны выводы, которые позволяют конкретизировать представления об эволюции импактных алмазов.

### **Практическая значимость**

Импактные лонсдейлитсодержащие алмазы Попигайской астроблемы представляют большой практический интерес, поскольку в данном месторождении содержатся огромные запасы алмазов с необычными механическими свойствами: высокой твердостью, устойчивостью на истирание, износостойкостью и другими эксплуатационными свойствами, превосходящими в этом отношении искусственные и природные алмазы. Изучение взаимодействия искусственного алмаза и металл-углеродных сплавов с импактными алмазами важно для выяснения возможности использования их уникальных механических свойств и разработки различных видов алмазного инструмента.

### **Апробация результатов исследования**

Основные результаты и положения работы обсуждались на Российских и международных конференциях и семинарах: Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2020 (Москва); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2021 (Москва); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2022 (Москва); VI Международной Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» 2018 (Барнаул); VII Международной Российско-Казахстанской молодежной научно-технической

конференции «Новые материалы и технологии» 2019 (Барнаул); VIII Международной Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» 2020 (Барнаул).

### **Публикации**

По материалам диссертации за 2018-2022 годы опубликовано 13 научных работ. Материалы диссертации опубликованы в 6 статьях, входящих в перечень ВАК, из них 3 статьи опубликованы в научных изданиях, индексируемых в Scopus, WoS. Получен 1 патент РФ.

### **Соответствие результатов работы научным специальностям**

Результаты работы соответствуют пунктам: 1 (состояния минерального вещества в различных термодинамических и геодинамических условиях), 2 (минералогия земной коры и мантии Земли, ее поверхности и дна океанов) и 11 (экспериментальная минералогия) паспорта специальности 25.00.05.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения общим объемом 152 страницы. В ней содержится 72 рисунка, 9 таблиц. Список литературы включает 230 наименований.

### **Благодарности**

Работа выполнена в лаборатории экспериментальной петрологии (№ 449) ИГМ СО РАН под руководством д.г.-м.н. Е.И. Жимулева, которому автор выражает глубокую признательность. За плодотворное сотрудничество и содействие в проведении исследований диссертант благодарен заведующему лабораторией д.г.-м.н. А.И. Чепурову и сотрудникам лаборатории д.г.-м.н. В.М. Сонину, д.г.-м.н. А.А. Чепурову, д.г.-м.н. А.И. Туркину, к.г.-м.н. Ю.В. Бабичу, а также В.Г. Дорошкевичу, А.Н. Терещенко, Н.Н. Стасевич, А.С. Загайнову. Неоценимый вклад в работу внесли к.ф.-м.н. С.В. Горяйнов и д.ф.-м.н. С.А. Громилов. За ценные замечания автор признателен академику РАН, д.г.-м.н. Н.П. Похиленко, д.г.-м.н. В.П. Афанасьеву, д.г.-м.н. А.П. Елисееву, д.г.-м.н. А.А. Томиленко, к.г.-м.н. Н.С. Тычкову.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта:** Минобрнауки РФ № 075-15-2020-781; и в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН.

### **Условные обозначения, принятые в работе.**

$fO_2$  – фугитивность кислорода;

системы: Fe-C – железо-углерод, Fe-Ni-C – железо-никель-углерод, Fe-Co-C – железо-кобальт-углерод, Fe-S – железо-углерод, Fe-S – железо-сера, Fe-C-S – железо-углерод-сера, Fe-Ni-C-S – железо-никель-углерод-сера;

термины: алмаз, кубический алмаз – кубическая фаза углерода с алмазной структурой (КФА), лонсдейлит – гексагональная фаза углерода (ГФУ), лонсдейлитсодержащие алмазы – алмаз-лонсдейлитовые агрегаты (АЛА);

ячейка высокого давления (ЯВД); метод синтеза и роста алмаза при высоких давлениях и температурах (НРНТ).

## Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Первая часть главы посвящена краткой характеристике алмаза как минерала: структуре, ее дефектам и основным физическим и химическим свойствам. Представлены различные типы генезиса алмазов: алмазы, образовавшиеся в субконтинентальной литосферной мантии (SCLM) (к ним относятся почти все макроалмазы – около 99 %); алмазы, кристаллизовавшиеся на больших глубинах от астеносферы (250-410 км) до нижней мантии (> 670 км); алмазы метаморфических комплексов сверхвысоких давлений; импактные алмазы, образовавшиеся в результате падения на Землю метеоритов и астероидов.

Во второй части главы рассмотрены современные методики по синтезу и росту синтетического алмаза: история развития аппаратуры высокого давления, используемые ростовые системы и параметры экспериментов, проводимых в лабораторных условиях.

В третьей части главы сделан анализ фазовых диаграмм систем Fe-Ni-C, Fe-C, Fe-S, Fe-C-S.

## Глава 2 АППАРАТУРА, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В методической части дается описание многопуансонного аппарата высокого давления (АВД) типа «разрезная сфера» [Малиновский, Ран, 1978; Малиновский и др., 1981; Malinovsky et al., 1989], на котором выполнялись исследования (рис.1).

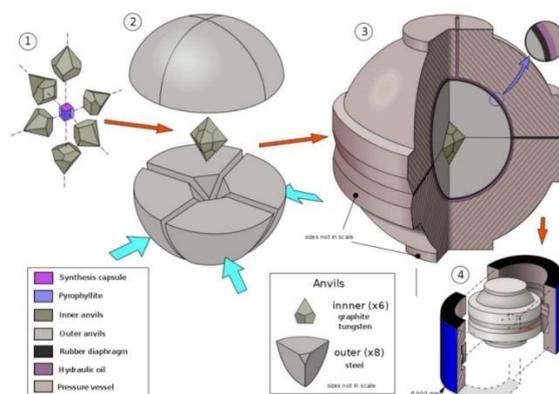


Рис. 1 Схема многопуансонного аппарата высокого давления типа «разрезная сфера».

Приводятся схемы сборки ячеек высокого давления (ЯВД), изготовленных из смеси тугоплавких оксидов  $ZrO_2$  (марки Ч) и  $CaO$  (марки Ч) (рис. 2); а также методика измерения температуры и давления. Точность определения давления в экспериментах составляла  $\pm 0.2$  ГПа. точность измерения температуры  $\pm 20$  °С.

Для изучения продуктов экспериментов использовали следующие методы исследования: **оптическая микроскопия** (инструментальный световой

микроскоп NIKON MM-400, микроскопы МБС-10, МБИ-15); **сканирующая электронная микроскопия** (MIRA3 TESCAN в ЦКП ИГМ СО РАН); **рентгенофазовый анализ** (рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA); **ИК-спектроскопия** (ИК-Фурье спектрометр Bruker Vertex-70 с микроскопом Nuregion 2000); **КР-спектроскопия** (спектрометр Horiba Jobin Yvon LabRam HR800 с 1024-многоканальным детектором CCD (Andor)).

В главе характеризуются импактные алмазы Попигайской астроблемы, использованные в качестве затравочных кристаллов. Важной особенностью импактных алмазов является присутствие лонсдейлита и графита. [Вальтер и др., 1990; Масайтис и др., 1998; Ohfuji et al., 2015; Yelisseyev et al., 2020]. Для экспериментов были использованы два типа импактных алмазов:

**1 тип** представлен светлыми, прозрачными фрагментами кристаллов размером 0.1-1 мм (рис. 2). Содержание лонсдейлита по данным КР-спектроскопии в данных импактных алмазах варьировало от 0 до 25 мол.% (рис. 3) [Чепуров и др., 2021].

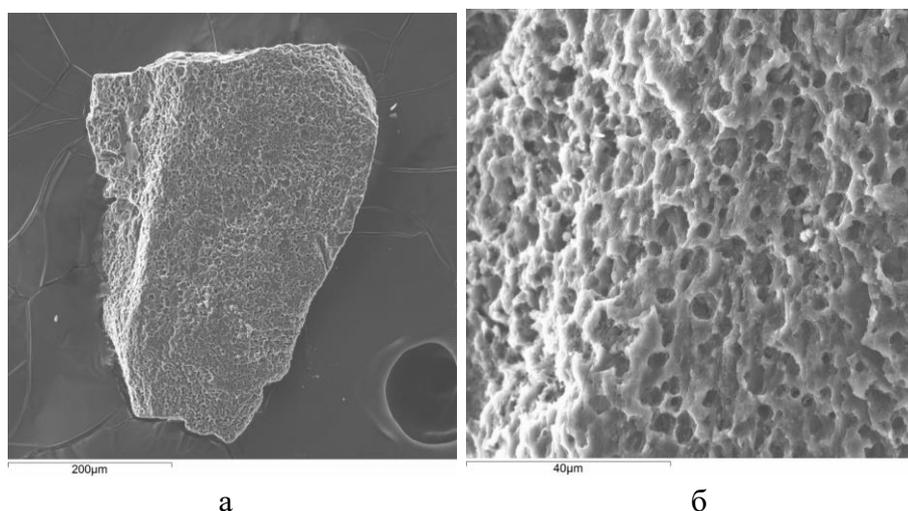


Рис. 2. а- общий вид кристалла алмаза 1 типа; б- мелкоямочная скульптура поверхности

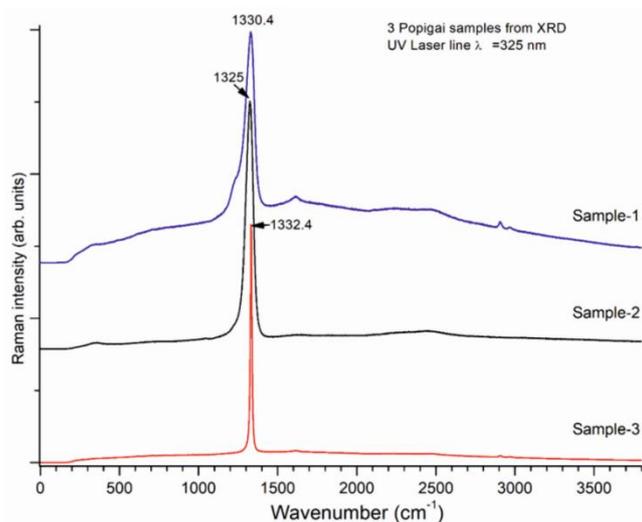


Рис. 3. Данные КР-спектроскопии импактных алмазов 1 типа: образец № 1 – 25 мол.% лонсдейлита; № 2 – 16 мол.%. Образец № 3 не содержит лонсдейлит.

**2 тип импактных алмазов** представлен темно-серыми до черного цвета паракристаллами алмаза размером от 0.1 до 1 мм (рис. 4). По данным КР-спектроскопии и XRD-анализа затравки 2 типа содержали кубический алмаз, графит и 40-55 мол.% лонсдейлита (рис. 5).

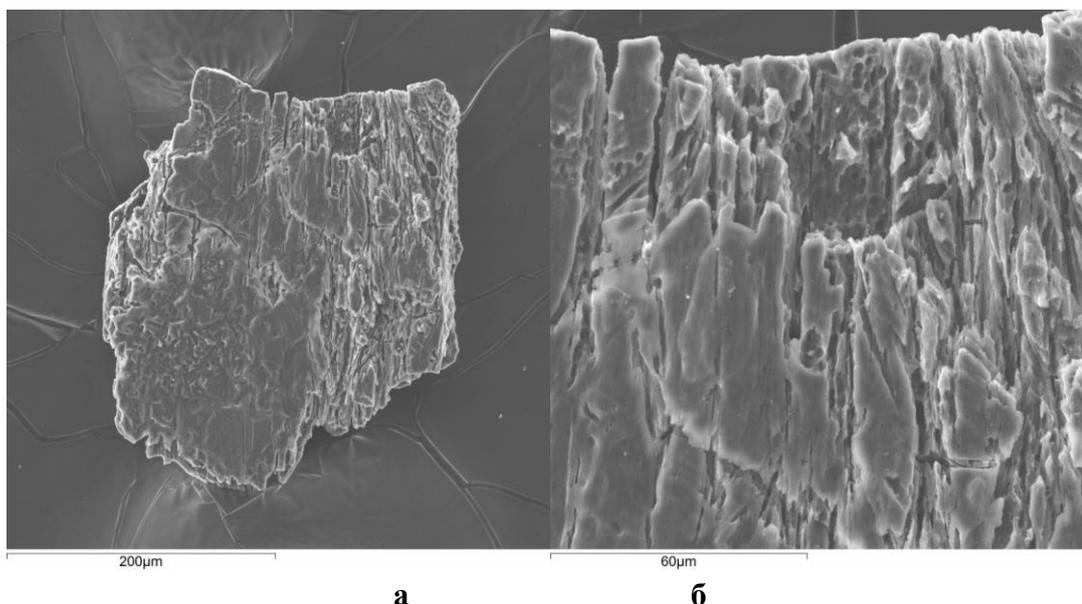


Рис. 4. а- общий вид паракристалла алмаза 2 типа. б- увеличенный участок поверхности.

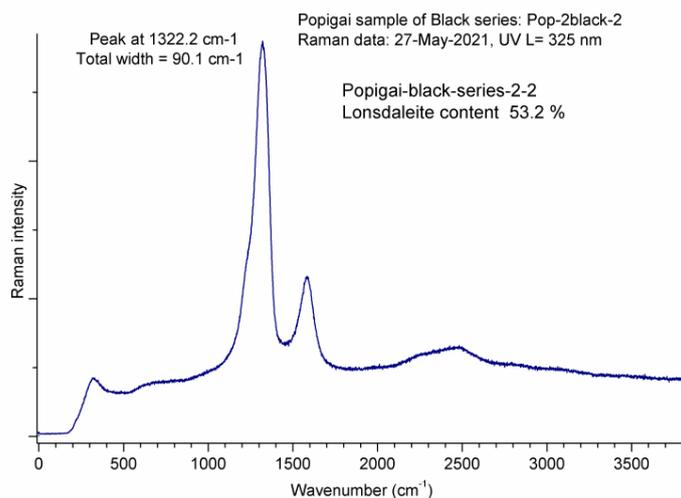


Рис. 5. Содержание лонсдейлита – 53,2 мол.% и четкая линия графита.

### Глава 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ Fe-Ni-S (СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ 1 МАС.% ПО ОТНОШЕНИЮ К ЖЕЛЕЗУ)

Включения сульфидов в алмазах из кимберлитов считаются одними из самых распространенных типов включений [Sharp, 1966; Соболев, 1974; Ефимова и др., 1983; Meyer, 1987; Буланова и др., 1990; Bulanova et al., 1996; Aulbach et al., 2009; Smit et al., 2010; Palot et al., 2013]. Широкое распространение сульфидов в виде включений как в алмазах, так и в минералах – спутниках алмаза свидетельствует о том, что сульфиды принимали важное участие в генезисе алмаза. Ряд исследователей [Marx, 1972; Haggerty, 1986; Буланова и др., 1990; Bulanova, 1995; Smit et al., 2016] считают, что наличие сульфидов в алмазах подтверждает гипотезу образования алмазов из расплава сульфидного состава в мантии Земли. Как известно, геологически обоснованными Р-Т параметрами для алмазаобразования являются давления 5-

6 ГПа и температуры порядка 1300-1400 °С. Экспериментальные исследования систем сульфид – углерод показали, что при давлениях 5-6 ГПа и температурах 1200-1600 °С кристаллизуется только графит [Wentorf, 1974; Чепуров и др., 1994; Литвин и др., 2002; Пальянов и др. 2003; Шушканова, Литвин, 2005; 2008]. Для синтеза и роста кристаллов алмаза в сульфидном расплаве требуются более высокие температуры и давления.

В работе А.И. Чепурова с соавторами [Чепуров и др., 1994] приведены данные о синтезе алмаза в системе Fe-Ni-S-C при  $P = 5.5$  ГПа и  $T = 1350^\circ\text{C}$  только при доэвтектическом содержании серы ( $\text{Ni}_{0.55}\text{Fe}_{0.28}\text{S}_{0.15}$ ), в заэвтектической области при тех же параметрах кристаллизовался графит. Было установлено, что введение серы в расплав переходного металла резко снижает каталитическую способность металлического расплава по отношению к алмазу и графиту. В последствии, идея кристаллизации алмаза в системах Me-S-C с небольшими концентрациями серы (2-15 мас.%) получила развитие в работах [Чепуров и др., 2009; Жимулев и др., 2012; 2013; 2016; Fang et al., 2019; Palyanov et al., 2020].

В главе приводятся результаты по синтезу и росту кристаллов алмаза в системе Fe-C-S при 6 ГПа и 1450 °С при исходном содержании серы 1 мас.% по отношению к железу. P-T параметры роста алмазов в опыте составляли:  $6.0 \pm 0.2$  ГПа,  $1450 \pm 25^\circ\text{C}$ . Продолжительность экспериментов – 5 часов.

После эксперимента наблюдался полный синтез алмаза в источнике углерода (графите). Образовались наросты перекристаллизованного алмаза на затравочных кристаллах, кроме этого обнаружены всплывшие кристаллы алмаза в верхней части ампулы.

В результате экспериментов были выращены бесцветные кристаллы алмаза размером до 1 мм (рис. 6). Все алмазы прозрачные. В объеме кристаллов имеются включения ростовой среды. Кристаллы имеют форму октаэдра, уплощенного по оси третьего порядка.

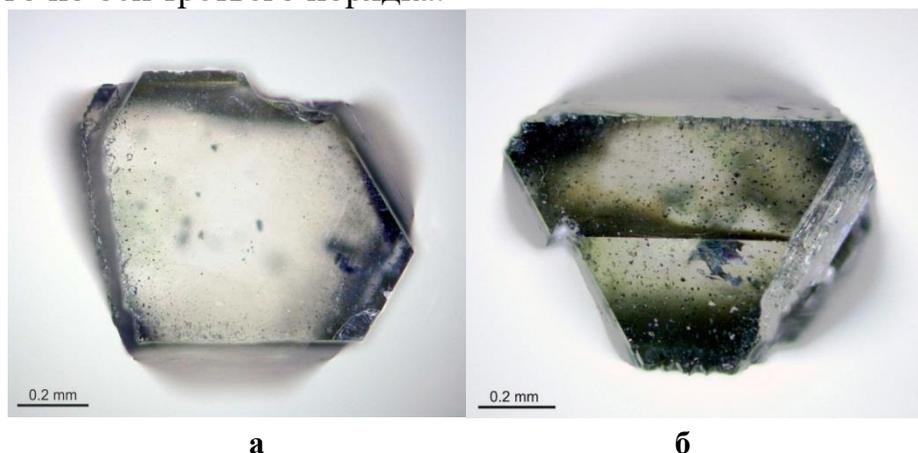


Рис. 6. Кристаллы алмаза а- Д-1, б- Д-2, выращенные в системе Fe-C-S, содержание серы 1 мас.% по отношению к железу (общий вид).

Изучение химического состава ростовой системы после эксперимента в аншлифе закаленного сплава показало наличие следующих фаз: карбидов

железа  $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$ , сульфида железа  $FeS$  (пирротина) и твердого раствора углерода в железе (рис. 7).

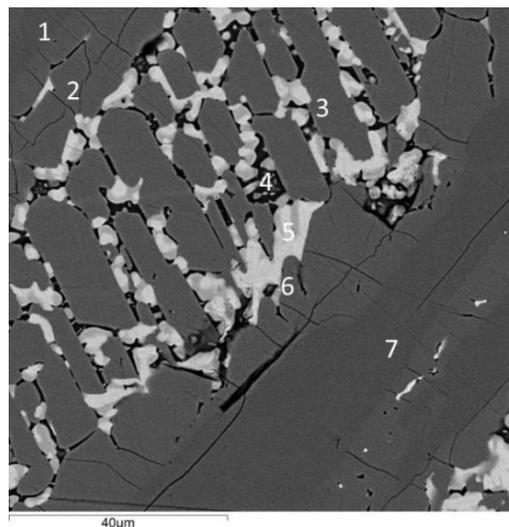
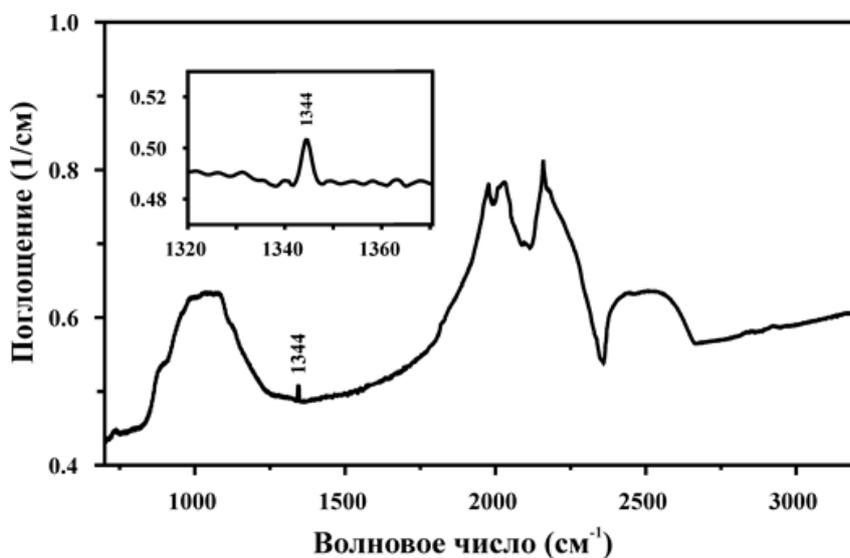


Рис. 7. Микрофотография застывшего сплава, полученного в системе Fe-C-S (содержание серы 1 мас. % отношению к железу). 1,7- карбид  $Fe_7C_3$ ; 2,3,6 - карбид  $Fe_3C$ ; 4- пирротин; 5- твердый раствор углерода в железе.

ИК-спектроскопическое исследование синтезированных кристаллов показало, что из пиков поглощения, характерных для основных азотных дефектов, в спектрах дифференцируется только пик  $1344\text{ см}^{-1}$ , связанный с одиночными атомами азота, замещающими атомы углерода в структуре алмаза (С-дефектами) (Рис. 8).

Рис. 8. ИК-спектр поглощения алмаза, выращенного в системе Fe-C-S. Спектр характеризуется присутствием горбообразного поглощения в области  $850\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , а также пика  $1344\text{ см}^{-1}$  малой интенсивности, связанного с изоморфной примесью одиночного азота (28-33 ppm).



Все проведенные оценки концентрации одиночного азота в различных областях кристаллов находятся в интервале 28-33 ppm и указывают на равномерность его распределения в кристаллах. А-дефекты в спектрах не обнаружены. Более детальные исследования (ИК-спектроскопия и КР-спектроскопия) показали, что в полученных кристаллах синтетического алмаза примесный азот присутствует в основном в виде одиночных атомов, при этом часть атомов азота находится в виде азотно-вакансионных комплексов  $NV^0$  и  $NV^-$ , и лишь незначительная часть находится в виде комплексов с участием нескольких (двух и более) атомов азота.

Таким образом установлено, что введение 1 мас.% S в расплав Fe-C вызывает рост алмаза с пониженным содержанием азота (28-33 ppm): в таких условиях кристаллизуются малоазотные алмазы (в рамках физической классификации) [Field, 1992].

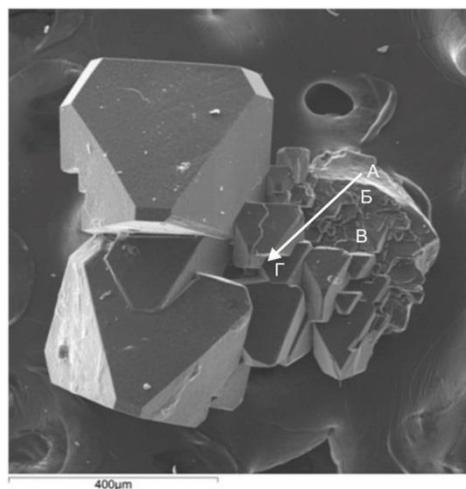
Среди импактных алмазов Попигайской астроблемы встречаются апографитовые параморфозы желтоватого цвета [Kvasnytsya et al., 2016], что может являться признаком присутствия в алмазах примеси азота. Хотя данные ИК-спектроскопии указывают, что они либо не содержат азот, либо содержание азота ниже порога обнаружения в данном исследовании, то есть менее 20 ppm [Kvasnytsya et al., 2016].

#### **Глава 4. ЗОНЫ РЕГЕНЕРАЦИИ НА КРИСТАЛЛАХ ИМПАКТНОГО АЛМАЗА ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ В КОНТАКТЕ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ Fe-Ni РАСПЛАВОМ**

После экспериментов при давлении 5.5 ГПа и температуре 1450 °C продолжительностью 0.5-4.5 часа обнаружено эпитаксиальное нарастание кристаллов алмаза (кубической фазы) на поверхность апографитовых импактных пластин (затравочных фрагментов) лонсдейлитсодержащего алмаза как с исходно малым содержанием лонсдейлита, так и без лонсдейлита.

Общий вид типичного представительного образца с характерными зонами регенерации представлен на (Рис. 9). Отчетливо проявлены следующие зоны: участок кристалла импактного алмаза, изолированного от металлического расплава (запрессован в инертное вещество подложки) с «микроямчатым рельефом» исходной затравки (зона А<sub>1</sub>) → переходная зона от исходной затравки к участку с признаками частичного растворения, где отсутствует «микроямчатый рельеф», но сохраняется исходная слоистая текстура (зона А<sub>2</sub>) → зона регенерации поверхности кристалла импактного алмаза, где на тонкослоистой текстуре исходной затравки нарастают слои кубического алмаза с элементами огранки (зона Б) → зона нарастания агрегата мелкокристаллических индивидов кубического алмаза размером от первых и менее до десятков мкм (зона В) → зона роста сростка более крупных субиндивидов размером в доли мм (зона Г).

Рис. 9 Общий вид образца демонстрирует зоны регенерации: неизменная часть кристалла импактного алмаза постепенно переходит в наросты кристаллов кубического алмаза. Плоскость нарастания субоктаэдрическая. А, Б, В, Г – зоны регенерации и нарастания кристаллов алмаза.



Исследования методом XRD, выполненные С.А. Громиловым в ИНХ СО РАН показали, что в локальных участках основная масса выросших кристаллов имеет близкую структурную ориентацию (рис. 10). Данные съемки XRD свидетельствуют о закономерной взаимной ориентации выросших монокристаллов алмаза. Локальность съемки XRD не превышает 50 мкм, то есть ограниченный по размерам участок сростка, где близко расположенные кристаллы находятся в одной ориентации.

Лонсдейлит в новообразованных кристаллах кубического алмаза не обнаружен.

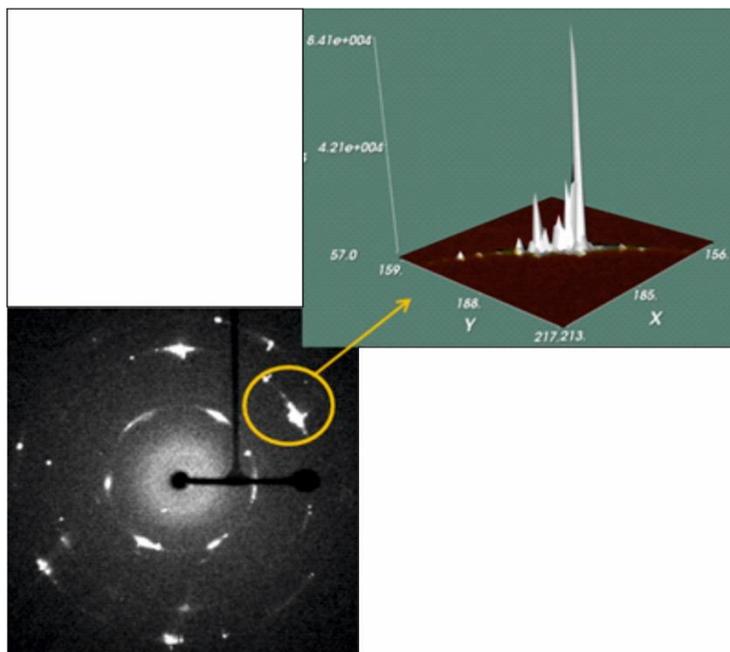
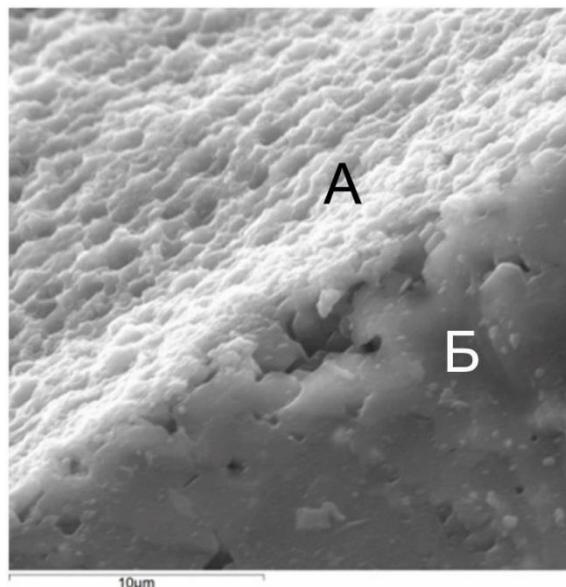


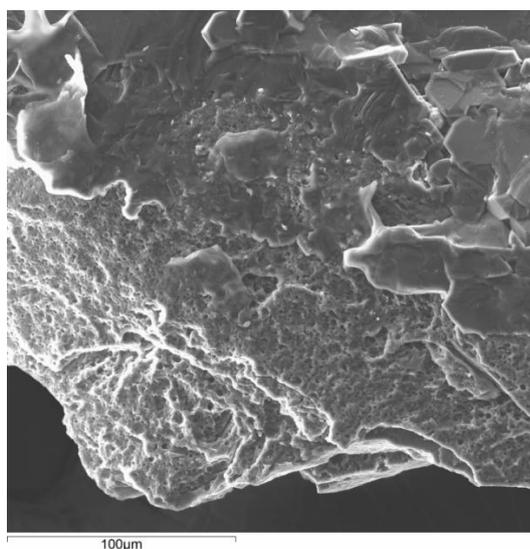
Рис .10. Лауэрограмма. Основная масса выросших кристаллов имеет близкую ориентацию.

**Зона А.** Поверхность исходной пластины импактного алмаза (затравка) имеет «мелкоямчатый рельеф» (Зона А<sub>1</sub>) (Рис. 11). «Мелкоямчатый рельеф» исходного импактного алмаза является посткристаллизационным, то есть образовался после собственно импактного события в результате растворения при взаимодействии с окружающей средой. Слоистая текстура отражает нанокристаллическое строение графитовых параморфоз [Kvasnytsya, Wirth, 2013], является первичной и сохраняется после превращения в объеме параморфоз. После опытов на отдельных участках поверхностный «мелкоямчатый рельеф» изменен или полностью (частично) растворен (зона А<sub>2</sub>). Кое-где эти изменения несущественны, так как сохранился «мелкоямчатый рельеф». В некоторых местах «мелкоямчатый рельеф» исчез и поверхность стала гладкой, но при этом сохранилась исходная слоистость как результат последовательного растворения слоев фрагмента.

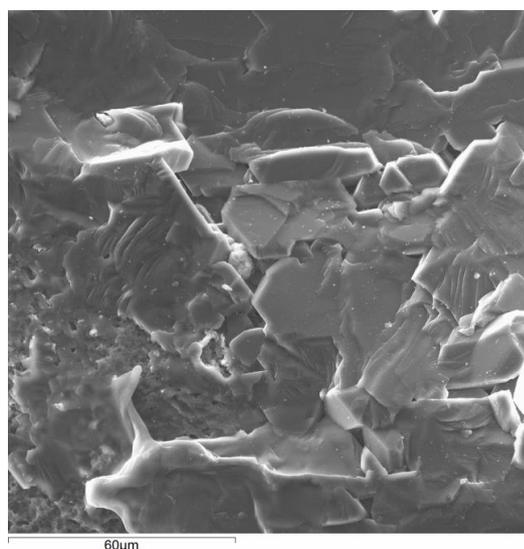
Рис. 11. Затравочная неизменная часть кристалла импактного алмаза (зона А) и участок первичной стадии регенерации (зона Б).



**Зона Б** характеризуется четко выраженной слоистостью. (Рис. 12). Нарастающие слои кубического алмаза покрывают слоистую текстуру и «мелкоямчатый рельеф» поверхности, в отдельных участках видно срастание слоев кубического алмаза с веществом исходной пластины (рис. 12б). Участки более глубокого растворения характеризуются появлением каверн, заполненных металлом, который удаляется после опыта при обработке в кислотах. Каверны отчетливо выделяют контуры тангенциально нарастающих слоёв. На базе слоистого строения параморфоз и образовавшихся каверн происходит рост кристаллов новообразованного кубического алмаза в результате регенерации слоев исходного импактного алмаза.



а



б

Рис. 12. Участки слоистости в зоне Б. а- характерное слоистое строение зоны Б; б- участки слоистости в зоне Б демонстрируют элементы огранки нарастающих слоев алмаза.

**Зона В.** Слоистое строение сменяется агрегатом мелкокристаллических индивидов кубического алмаза. По мере удаления от границы с запрессованным внутрь подложки участком исходной затравки, размер субиндивидов нарастающего кубического алмаза увеличивается, а число их уменьшается (рис. 13а), что может свидетельствовать о воздействии механизма

геометрического отбора при росте кристаллов в сростке. Следует отметить, что во всех случаях растет агрегат кристаллов, а не единый монокристалл.

**Зона Г** характеризуется существенным укрупнением индивидов новообразованного алмаза, при этом число индивидов кубического алмаза уменьшается (рис. 13б).

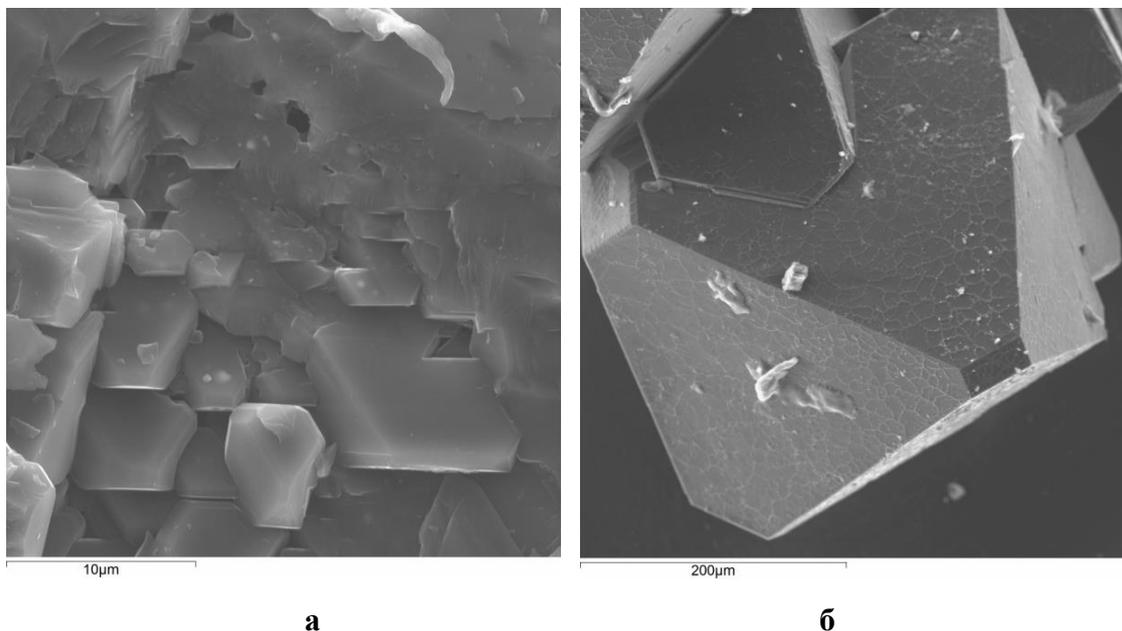


Рис. 13. а-кристаллы в зоне В с отчетливо выраженной огранкой; б- отдельные крупные субиндивиды новообразованного алмаза, характерные для зоны Г.

Проведенные эксперименты показали, что исходные кристаллы импактного алмаза сохранились во всех экспериментах при давлении и температуре опытов (5.5 ГПа, 1450 °С). Рост кубического алмаза имел место на затравках импактного алмаза, содержащих разное количество лонсдейлита. По данным КР-спектроскопии лонсдейлит в затравочных кристаллах сохранился и соотношение лонсдейлит/алмаз не изменилось.

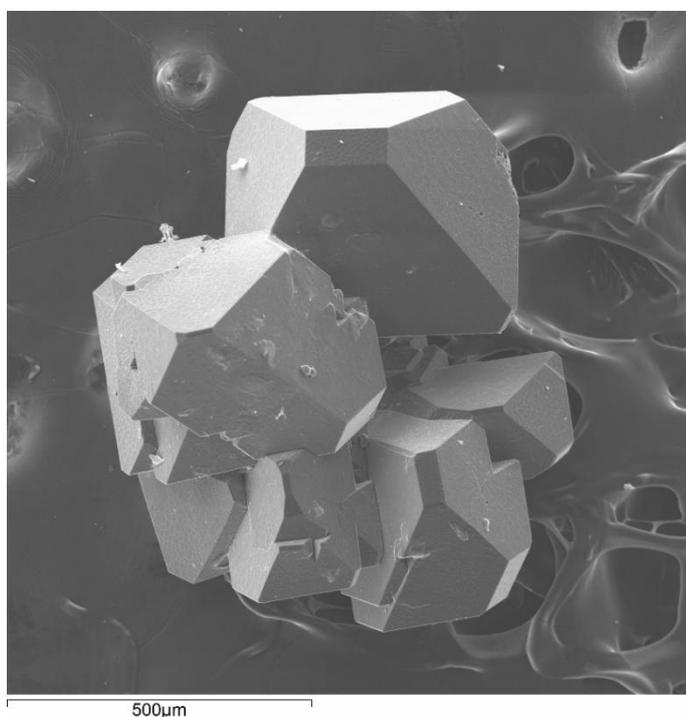
## **Глава 5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАРАСТАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО АЛМАЗА НА ПАРАКРИСТАЛЛЫ ИМПАКТНОГО АЛМАЗА**

Рост кристаллов кубического алмаза осуществляли на пинакоид паракристаллов импактного алмаза, поскольку плоскость графита (0001), по которому сформировались параморфозы алмаза, как полагают, соответствует плоскости (111) кристаллов кубического алмаза [Kvasnytsya, Wirth, 2013]. Размер выросших индивидов кубического алмаза в опыте длительностью 1.5 часа достигал 0.1-0.5 мм. Средняя линейная скорость роста кристаллов кубического алмаза в условиях опытов на затравочных кристаллах импактных алмазов составила 0.2 мм/час. Существенных отличий в морфологии кристаллов, выросших на затравки импактных алмазов 1 и 2 типов не установлено. Цвет выросших кристаллов кубического алмаза желтый и является

типичным для алмазов, выращенных методом НРПТ в системе Fe-Ni-C. Морфологическая форма – октаэдр с второстепенными гранями куба, ромбододекаэдра, тетрагонтриоктаэдра – т.е. является обычной для синтетических алмазов, выращенных в данной металл – углеродной системе (рис. 13б; 14-16). Грани кристаллов новообразованного алмаза плоские и гладкие, но бывают с элементами скелетного роста. Отличием роста кристаллов на затравочных кристаллах импактных алмазов от роста на монокристаллической затравке кубического алмаза является то, что образование зародышей происходило практически одновременно в разных участках затравки импактного алмаза. При этом рост кристаллов кубического алмаза на затравки импактных алмазов происходил в виде друзовых агрегатов. В результате формировались как параллельные сростки, так и разориентированные агрегаты.

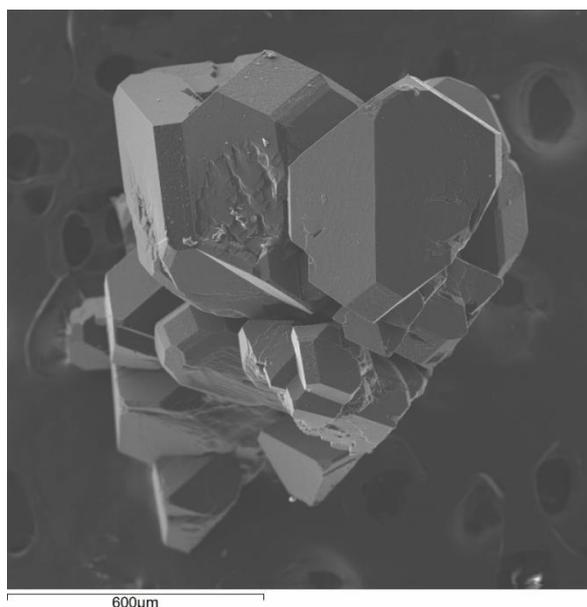
Нарастание параллельных и субпараллельных сростков кристаллов кубического алмаза происходило на затравочные кристаллы импактного алмаза **1 типа** (рис. 14).

Рис. 14. Наросшие кристаллы на затравке импактного алмаза 1 типа находятся в близкой ориентировке относительно друг друга. Плоскость нарастания - куб (100). Вид со стороны нароста кристаллов.

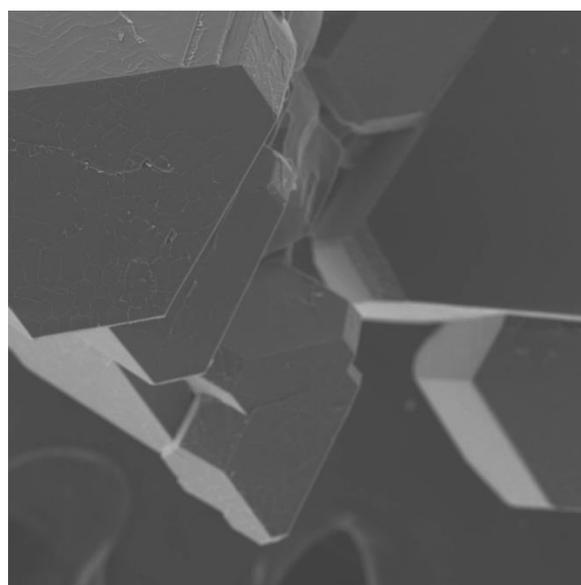


Разноориентированные кристаллы кубического алмаза нарастали на затравочные кристаллы импактного алмаза **2 типа**, причем углы разориентировки могут быть значительными (рис. 15).

Характерной особенностью новообразованных кристаллов алмаза на затравках импактных алмазов является их двойникование (рис. 16) по плоскости (111), что представляет определенный интерес для понимания взаимодействия нарастающих кристаллов алмаза с материалом подложки.



**а**



**б**

Рис.15. а-сросток разноориентированных индивидов; б-фрагмент срастания разноориентированных индивидов

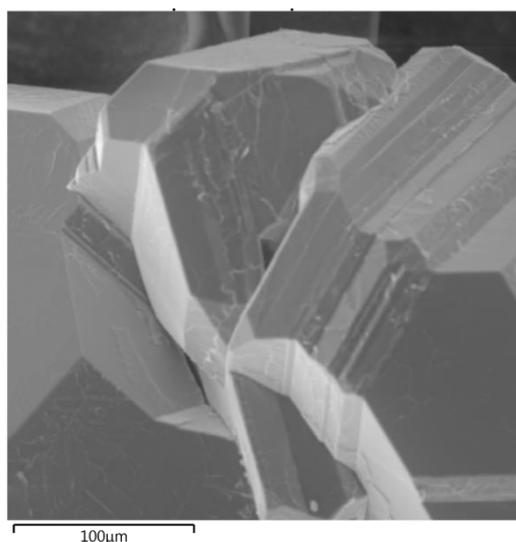


Рис. 16 Полисинтетические двойники алмаза, выросшие на затравочном кристалле импактного алмаза.

Факт искусственного образования микрокристаллов на кристаллах и фрагментах импактных алмазов интересен с той точки зрения, что наблюдаются кристаллиты микронных размеров на поверхности природных импактных частиц, обнаруженные с помощью электронной микроскопии [Сенють, 2021].

Кристалл импактного алмаза является параморфозой по графиту, поэтому грань (0001) – наиболее крупная и именно ее использовали в качестве затравочной поверхности. Проведенные эксперименты подтвердили, что на подложке импактного алмаза как 1-го (с низким содержанием лонсдейлита), так и 2-го типа (высоким содержанием лонсдейлитового компонента) формируется зона регенерации. В этой зоне возникают субиндивиды новообразованного алмаза. Так, среди Попигайских образцов описаны находки [Kvasnytsya, et.al., 2016] наростов микроалмазов на кристаллах “молочно-белого” цвета,

относимых нами к 1-му типу. Авторы данной работы особо подчеркивают образование именно многочисленных мелких индивидов алмаза на поверхности основного кристалла, бывшей грани (0001) графита. Важно подчеркнуть, что наблюдаемые наросты формировались исключительно в субпараллельной ориентировке. Данные о наростах кристаллов кубического алмаза на кристаллах природных импактных алмазов 2 типа отсутствуют. В связи с этим, результаты проведенных экспериментов позволяют предположить, что находки природных импактных алмазов с наростами разноориентированных индивидов могут являться характерным признаком импактных алмазов с высоким содержанием лонсдейлита, которые не испытали в процессе постимпактного события процесса перекристаллизации. Вероятно, микрокристаллы в субпараллельной ориентировке на кристаллах природных импактных алмазов без лонсдейлита могли образоваться в природных условиях на этапе снижения сверхкритических P-T параметров после импактного события в результате регенерации алмазов 1 типа по механизму перекристаллизации.

Таким образом, установлено следующее: при 5.5 Гпа и 1450 °С в системе Fe-Ni-C на импактные лонсдейлитсодержащие паракристаллы алмаза происходит нарастание кубической алмазной фазы. При этом, в зависимости от исходного содержания лонсдейлита регенерация поверхности сопровождается образованием как субпараллельных (при 0-25 мол.% лонсдейлита), так и разноориентированных (45-55 мол.% лонсдейлита) субиндивидов новообразованного алмаза.

Образование полисинтетических двойников среди новообразованных кристаллов алмаза может быть обусловлено наличием двойниковой структуры в затравках импактного алмаза [Kvasnytsya, Wirth, 2013], но может также зависеть от взаимного влияния кристаллов при росте в друзовом агрегате [Cherupov et.al., 2000].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенного исследования было установлено, что нарастание на кристалл импактного лонсдейлитсодержащего алмаза происходит посредством кубической фазы алмаза.
2. Лонсдейлит в затравочных кристаллах сохраняется и соотношение лонсдейлит/алмаз остается неизменным при указанных параметрах опытов.
3. Нарастание лонсдейлита при параметрах опытов не происходит.
4. Основным отличием роста кристаллов на затравках импактных алмазов от роста на монокристаллической затравке кубического алмаза являлось то, что ориентация индивидов кубического алмаза относительно подложки различная и зарождение кристаллов начиналось в разных местах поверхности затравки импактного алмаза.
5. Различная ориентация индивидов кубического алмаза относительно подложки связана с различными факторами, в том числе с содержанием лонсдейлита в импактном алмазе.

6. Характерно интенсивное двойникование нарастающих кристаллов кубического алмаза, что транслирует блочное и двойниковое строение импактных алмазов.
7. На участках взаимодействия поверхности импактной затравки с Fe-Ni расплавом появляются структуры регенерации, а также выраженная зональность, и происходит перекристаллизация лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата в кристаллы кубической фазы.
8. Нарастание слоев кубического алмаза в одной ориентировке на нанокристаллической поверхности лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата 1 типа обусловлена регенерацией исходной слоистой текстуры импактных алмазов в металл-углеродном расплаве.
9. Выявлено срастание исходного лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата с новообразованным кубическим алмазом, что более согласуется с тем, что лонсдейлит является не самостоятельной фазой, а дефектом структуры кубического алмаза.
10. Можно полагать, что процесс нарастания кубической фазы углерода на кристаллах импактных алмазов в естественной среде (Квасница и др., 2016) происходил после импактного события на этапе снижения сверхкритических P-T параметров.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Публикации в рецензируемых журналах*

1. Грязнов И.А., **Карпович З.А.**, Ишутин И.А., Жимулев Е.И. Растворение макрокристов оливина в кимберлитовом расплаве при высоких P-T параметрах // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». 2019. Т. 28. С. 34-47.
2. **Карпович З.А.**, Жимулев Е.И. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования в системе Fe-C-S при высоких P-T-параметрах // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». 2020. Т. 34. С. 67–81.
3. Жимулев Е.И., Бабич Ю.В., **Карпович З.А.**, Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Об образовании малоазотных алмазов в системе Fe-C-S // Доклады Российской академии наук. 2020. Т. 494 (1). С. 39–42.
4. Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., **Карпович З.А.**, Горяйнов С.В., Афанасьев В.П., Похиленко Н.П. Морфология кристаллов, нарастающих на импактные алмазы Попигайской астроблемы (экспериментальные данные) // Доклады Российской академии наук. 2021. Т. 498. № 1. С. 42-45
5. **Карпович З.А.**, Жимулев Е.И., Чепуров А.И. Рост алмаза на импактном лонсдейлитсодержащем алмазе Попигайской астроблемы // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле». 2021. Т. 38. С. 41-53

6. Yelisseyev A.P., Zhimulev E.I., Karpovich Z.A., Chepurov A.A., Sonin V.M., Chepurov A.I. Characterization of the nitrogen state in HPHT diamonds grown in Fe-C system with a low sulfur addition. CrystEngComm. 2022. 24. P 4408–4416.

#### *Патент*

1. Чепуров А.А., Жимулев Е.И., Ишутин И.А., **Карпович З.А.**, Лин В.В., Сонин В.М., Чепуров А.И. Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления и температуры для обработки алмаза. Патент РФ № 2 705 962. Дата подачи заявки: 09.04.2019. Опубликовано: 12.11.2019.

#### *Публикации в материалах научных мероприятий*

1. **Карпович З.А.**, Жимулев Е.И. Оптимизация внутреннего объема ЯВД при росте алмаза в системе Fe-S-C // Сб. Научных статей VI Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии», Барнаул, 2018, С. 58-61.

2. **Карпович З.А.**, Жимулев Е.И. Экспресс анализ алмазгенерирующих свойств различных металл-углеродных систем на примере Fe-S-C при высоких P-T параметрах // Новые материалы и технологии: сборник научных статей VII Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции. Барнаул, 13 декабря 2019, С.122-124.

3. **Карпович З.А.**, Жимулев Е.И., Бабич Ю.В. Новый способ размещения геттера азота (Ti) при росте алмаза в системе Fe-Ni-C при высоких P-T параметрах // Сб. статей VIII Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии», Барнаул, 2020. С. 122-125.

4. Жимулев Е.И., Бабич А.В., **Карпович З.А.**, Чепуров А.И. Рост малоазотных алмазов в системе Fe-C-S при высоких P-T параметрах // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии – ВЕСЭМПГ-2020, 14-15 апреля 2020, С. 29-31.

5. Жимулев Е.И., **Карпович З.А.**, Чепуров А.И. Нарастание кубического алмаза на фрагменты импактных алмазов Попигайской астроблемы в системе Fe-Ni-C // Краткие тезисы– ВЕСЭМПГ-2021, С. 48.

6. **Карпович З. А.** Морфологические особенности алмаза, выращенного на затравках импактных алмазов Попигайской астроблемы в системе FE-NI-C // Краткие тезисы– ВЕСЭМПГ-2022, С. 45.