

УДК 549.211 (477)

В.М. Квасниця¹, Р. Вірт², С.М. Цимбал¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: vmkvas@hotmail.com

² Гельмгольц-Центр Потсдам,
Німецький дослідний Центр геологічних наук,
Центр геологічних досліджень
14473, Телеграфенберг, м. Потсдам, Німеччина
E-mail: wirth@gfz-potsdam.de

НАНО-МІКРОМОРФОЛОГІЯ ТА АНАТОМІЯ КРИСТАЛІВ ІМПАКТНОГО АЛМАЗУ ІЗ БІЛИЛІВСЬКОЇ (ЗАХІДНОЇ) АСТРОБЛЕМИ (УКРАЇНСЬКИЙ ШИТ)

Досліджено нано-мікроморфологію й анатомію кристалів імпактного апографітового алмазу (параморфоз) із імпактитів Білилівської (Західної) астроблеми на Українському щиті. Використано методи растрової та трансмісійної електронної мікроскопії. Вивчено дев'ять параморфоз чорного, чорно-сірого і світло-жовтуватого кольору. Найбільш чіткі зображення будови отримані для чорних параморфоз із передбачуваним високим вмістом лонсделейтової фази. На поверхнях граней (0001) цих параморфоз розвинені скульптурні візерунки, що складаються з багатьох прямокутних з заокругленими кутами нанопластинок, закономірно орієнтованих уздовж напрямку $[10\bar{1}0]$. Повздовжній розмір пластинок не перевищує 50 нм. Поверхні граней (0001) істотно розчинених чорних параморфоз вкриті візерунками численних заокруглено-прямокутних западин розміром до 0,5 мкм, також чітко орієнтованих уздовж напрямку $[10\bar{1}0]$. Форма і орієнтація пластинок та западин на поверхнях граней (0001) параморфоз дозволяють відносити їх до мікроскопічно видимого морфологічного прояву лонсделейтової фази. Вони можуть бути доказом мартенситної трансформації площин (0001) кристалів вихідного графіту в площини $(10\bar{1}0)$ новоутвореного лонсделейту. Тобто твердофазове перетворення графіту внаслідок значних ударних навантажень обумовлює закономірну орієнтацію вихідної та новоутвореної фаз, а саме — площини $(10\bar{1}0)$ лонсделейту стають паралельними площинам (0001) графіту. Зафіксовано унікальне явище росту — нарости великої кількості алмазних нано-мікрополієдрів на поверхні грані (0001) чорно-сірої параморфози. Полієдри поширені хаотично на плоских ділянках і западинах поверхні грані (0001) у вигляді окремих октаєдрів або їхніх скупчень. Трапляються також закономірні (двійники зростання і проростання по (111)) і незакономірні зростки октаєдрів. Грані і ребра останніх вкриті наноглобулами розміром до 40 нм, що складаються з багатьох частинок, найменший розмір яких — 1 нм. Це може бути одним зі свідчень кластерного механізму росту кристалів алмазу, проте чинник такого незвичайного росту полієдрів поки що нез'ясований. Розмір октаєдрів зрідка перевищує 1 мкм. Алмаз цього типу діагностується за формою кристалів, їх закономірними зростками і за хімічним складом, виходячи з даних рентгеноспектрального аналізу найбільших октаєдрів. Передбачається ріст октаєдрів алмазу із газової фази після твердофазового переходу графіту в нові фази. Вивчення надтонких плівок розміром $15 \times 10 \times 0,2$ мкм, вирізаних із параморфоз перпендикулярно до площини (0001), дозволило розкрити їх анатомію — зображення полісинтетичного двійникування і полікристалічної будови самих двійників. Двійники утворені по площині $(11\bar{2}1)$, розмір їх кристалітів до 30 нм. Елементи такої внутрішньої будови чорних параморфоз іноді у ході нано-мікроморфологічних досліджень фіксуються на реліктах поверхонь граней $(10\bar{1}0)$. На поверхнях граней (0001) параморфоз двійники проявлені паралельною штриховкою уздовж напрямку $[10\bar{1}0]$, іноді симетрично в двох-трьох напрямках через 60° . Виявлені нано-мікроморфологічні і анатомічні особливості кристалів імпактного алмазу з Білилівської астроблеми є прямим свідченням твердофазового переходу графіту в лонсделейт-алмаз за мартенситним механізмом в умовах високого ударного навантаження.

Ключові слова: імпактний апографітовий алмаз, параморфоза, нано-мікроморфологія, анатомія, двійник, наноалмаз, лонсделейт, Білилівська (Західна) астроблема, Український щит.

© В.М. КВАСНИЦЯ, Р. ВІРТ, С.М. ЦИМБАЛ, 2015

Вступ. У процесі твердофазового переходу природного графіту в алмаз внаслідок значного ударного навантаження, яке виникає під час формування метеоритних кратерів (астроблем), майже повністю успадковується зовнішня морфологія кристалів графіту, але при цьому монокристалічний графіт перетворюється в нові полікристалічні фази — алмаз і лонделейт [3]. Утворені в такий спосіб параморфози часто поліфазні — складаються з алмазу, лонделейту і графіту в різному співвідношенні. Найчастіше в параморфозі поєднуються алмаз і лонделейт (як композиція двох фаз із багатьох нанометрових кристалітів, що закономірно зрослися), рідше — алмаз, лонделейт і графіт. Переважною фазою у більшості випадків є алмаз. Найвищий вміст лонделейту виявлено в чорних параморфозах: наприклад, білилівські чорні імпактні алмази містять у середньому до 55 % лонделейту, а деякі з них навіть до 70 [1—4]. За майже ідеального збереження зовнішньої графітової форми нано-мікроморфологія поверхні кристалів імпактного алмазу, особливо колишніх граней (0001)*, інша, ніж у кристалів графіту. Це зумовлено появою на них скульптур двійникування графіту і нано-мікронних скульптурних візерунків від новоутворених фаз — лонделейту і алмазу. Внаслідок розчинення таких параморфоз мікроморфологія їхньої поверхні стає рельєфнішою завдяки утворенню від'ємних скульптур різної форми і розміру, які також відображають новоутворені фази. Ступінь збереження цілих параморфоз через різні причини дуже низький, найчастіше трапляються пластинчасті фрагменти колишніх пінакоїдальних кристалів графіту.

На Українському щиті відкрито декілька астроблем, імпаکتити яких містять алмази [1—4]. Найбільший вміст алмазу зафіксовано в імпактитах Білилівської (Західної) астроблеми (багаті різновиди імпактитів містять у середньому 9,8 кар на тонну кристалів алмазу розміром понад 50 мкм) [1, 2]. Мінералогічні та кристалографічні особливості кристалів імпактного алмазу цієї астроблеми вже висвітлені в декількох публікаціях [1, 2, 4—7, 9]. Однак їхня морфологія й анатомія на нано-мікрорівні залишалися не вивченими. Використання новітнього обладнання дозволяє ліквідувати цю прогалину. Такі дослідження важливі для пізнання кристалогенезису імпактного алмазу.

* Далі по тексту поверхні (0001).

Зразки і методи досліджень. Нано-мікроморфологію й анатомію кристалів імпактного апографітового алмазу — параморфоз із Білилівської астроблеми — вивчено за допомогою методів растрової та трансмісійної електронної мікроскопії. Досліджено дев'ять підібраних параморфоз чорного, чорно-сірого та світло-жовтуватого кольору різної інтенсивності. Чорні та чорно-сірі параморфози непрозорі, світло-жовтуваті — прозорі. Параморфози тонкопластинчасті, уламкові, тільки деякі з фрагментами гексагональних контурів. Розмір їх в площині (0001) від 0,2 до 0,5 мм.

Нано-мікроморфологічні дослідження цих параморфоз виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України на електронному мікроскопі *JSM 6700F* фірми *Jeol* (Японія) з енергодисперсійним аналізатором. Фазовий склад і анатомію параморфоз вивчено в Центрі геологічних досліджень м. Потсдам, Німеччина (*GFZ Potsdam, Germany*), використано різні методи трансмісійної електронної мікроскопії. Для досліджень на приладі *FIB 200* були підготовлені дуже якісні та надзвичайно тонкі плівки із чотирьох параморфоз чорного і світло-жовтуватого кольору, розмір плівок $15 \times 10 \times 0,2$ мкм. Плівки вирізані перпендикулярно до площини (0001) параморфоз і приблизно паралельно до площини (10 $\bar{1}0$). Зображення плівок, у тому числі детальні анатомічні, отримані на електронному мікроскопі *FEI Tecnai F20 XTwinn*. Спектроскопія енергетичних втрат електронів (*EELS*) застосована для визначення фазового складу параморфоз з метою розпізнавання між алмазом + лонделейтом (sp^3 зв'язки) і графітом (sp^2 зв'язки). Міжплощинні відстані (d_{hkl}) для графіту визначені за електронно-мікроскопічними знімками високої роздільної здатності (*HREM*). Методика приготування плівок і методи трансмісійних електронних досліджень детально описані в публікаціях [10, 11].

Оскільки білилівські імпактні алмази є параморфозами по кристалах графіту, то в тексті статті і на рисунках використовуємо "графітові" кристалографічні символи. Термін "нано" вжитий тільки стосовно розміру кристалічних частинок, які не більші 100 нм.

Результати досліджень та їх обговорення. *Нано-мікроморфологія кристалів імпактного алмазу.* Найвиразніші і типові зображення нано-мікроморфології поверхні (0001) білилівського імпактного алмазу зафіксовані для чорних па-

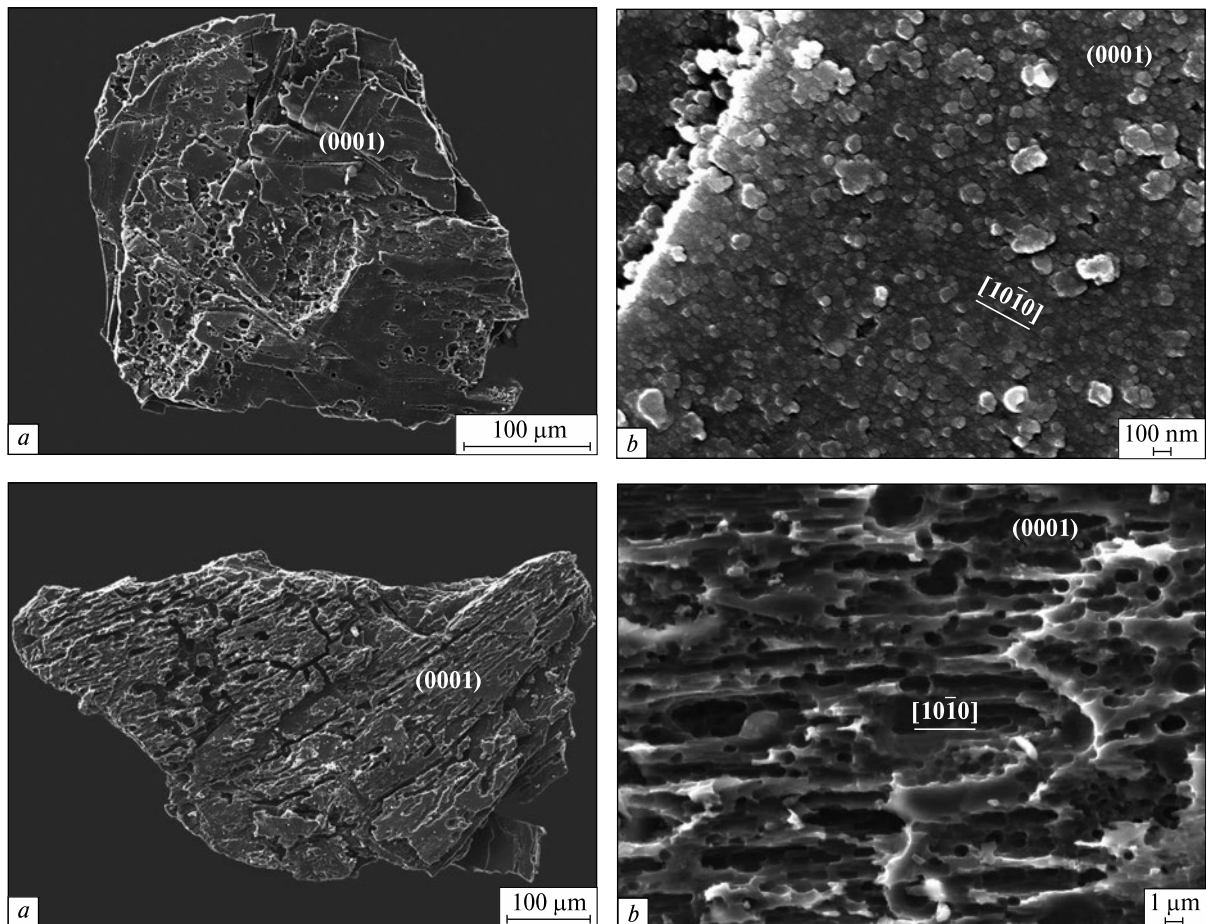


Рис. 1. Чорна пластинчаста параморфоза (а) із западинами розчинення на поверхні (0001). На відносно гладеньких ділянках поверхні розвинуті візерунки закономірно орієнтованих прямокутних нанопластинок (b)

Fig. 1. The black lamellar paramorphose (a) with pits on the (0001) surface. At relatively smooth areas of the surface the regular oriented rectangular nano-plates are developed (b)

Рис. 2. Чорна пластинчаста параморфоза (а) зі слідами інтенсивного розчинення поверхні (0001). Деталізація поверхні (0001) (b)

Fig. 2. The black lamellar paramorphose (a) with traces of intense dissolution of the (0001) surface. The (0001) surface is in detail (b)

раморфоз із передбачуваним високим вмістом лонсделейту (рис. 1, 2). На рис. 1 показана чорна параморфоза, поверхня якої вкрита візерунками прямокутних з дещо заокругленими кутами нанопластинок, чітко орієнтованих уздовж напрямку $[10\bar{1}0]$. Ці нанопластинки можна трактувати як фігури росту та морфологічно видимого прояву лонсделейтової фази, їхня симетрія відповідає симетрії грані $(10\bar{1}0)$ гіпотетичного кристала лонсделейту. Це свідчить також про закономірну орієнтацію структури новоутвореної фази лонсделейту стосовно структури кристала вихідного графіту. Орієнтація нанопластинок визначається їх перпендикулярним розташуванням до елементів огранення $(10\bar{1}0)$ кристалів вихідного графіту. Поєд-

нання на поверхні (0001) цієї параморфози від'ємних і додатніх фігур — западин і нанопластинок — дозволяє відносити останні до фігур росту. Повздовжній розмір нанопластинок не перевищує 50 нм. За даними рентгеновських досліджень, розмір кристалітів різних фаз у білilівських імпактних алмазах складає [1, 2]: лонсделейту до — 10 нм, алмазу — десятки—перші сотні нанометрів.

Рис. 2 демонструє інтенсивне розчинення поверхні (0001) чорної параморфози. Фігури розчинення мають вигляд прямокутних з дещо заокругленими кутами западин, розташованих також паралельно напрямку $[10\bar{1}0]$. Розмір дрібних западин зрідка перевищує 0,5 мкм. Зливаючись дрібні западини утворюють великі

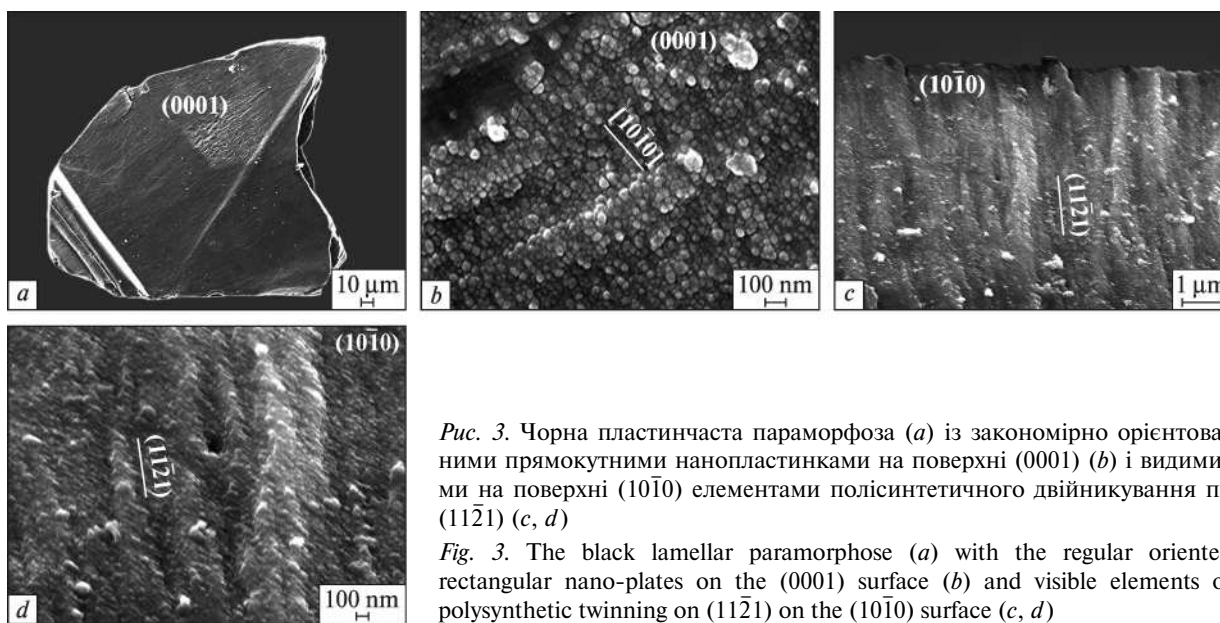


Рис. 3. Чорна пластинчаста параморфоза (а) із закономірно орієнтованими прямокутними нанопластинками на поверхні (0001) (b) і видимими на поверхні (10 $\bar{1}0$) елементами полісинтетичного двійникування по (11 $\bar{2}1$) (c, d)

Fig. 3. The black lamellar paramorphose (a) with the regular oriented rectangular nano-plates on the (0001) surface (b) and visible elements of polysynthetic twinning on (11 $\bar{2}1$) on the (10 $\bar{1}0$) surface (c, d)

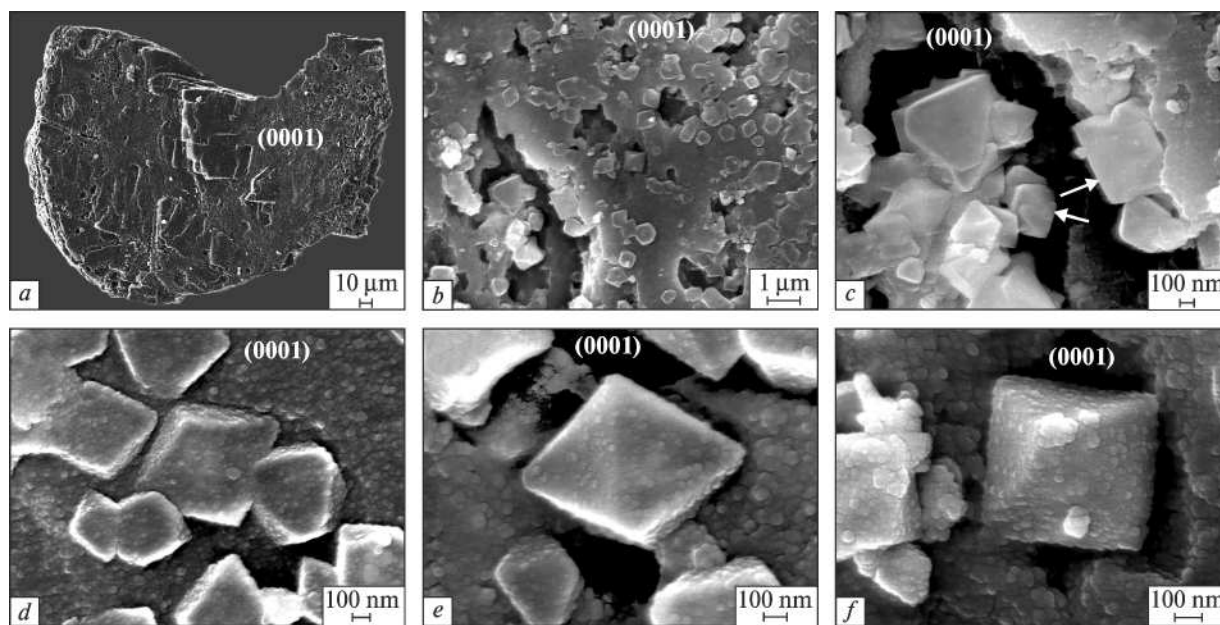


Рис. 4. Чорно-сіра пластинчаста параморфоза (а) з наростами алмазних nano-мікрооктаєдрів, їх зростків і скупчень. Деталізація поверхні (0001) параморфози (b) і алмазних полієдрів на ній (c–f)

Fig. 4. The black-grey lamellar paramorphose (a) with outgrowths of diamond nano-microoctahedrons, their intergrowths and concretions. The (0001) surface of paramorphose is in detail (b) and diamond polyhedrons on it (c–f)

западниці зі спотвореними прямокутними контурами.

Новоутворені ростові скульптури на поверхні (0001) чорних параморфоз можуть слугувати доказом мартенситної трансформації площини (0001) вихідного графіту в площину (10 $\bar{1}0$) утвореного по ньому лонсделейту, тобто внаслідок твердофазового переходу формується закономірна орієнтація — площини (10 $\bar{1}0$) лонсделейту стають паралельними площинам (0001)

графіту. До ознак такої орієнтації вказаних фаз належать і скульптури розчинення на поверхні (0001) чорних параморфоз — це закономірно орієнтовані прямокутні западини.

На одній із чорних параморфоз (рис. 3) окрім візерунків прямокутних нанопластинок і штрихів двійникування на поверхні (0001) зафіксовано ознаки двійникування по (11 $\bar{2}1$) на боковій поверхні параморфози, близькій до грані (10 $\bar{1}0$) вихідного графіту. На рис. 3, c, d

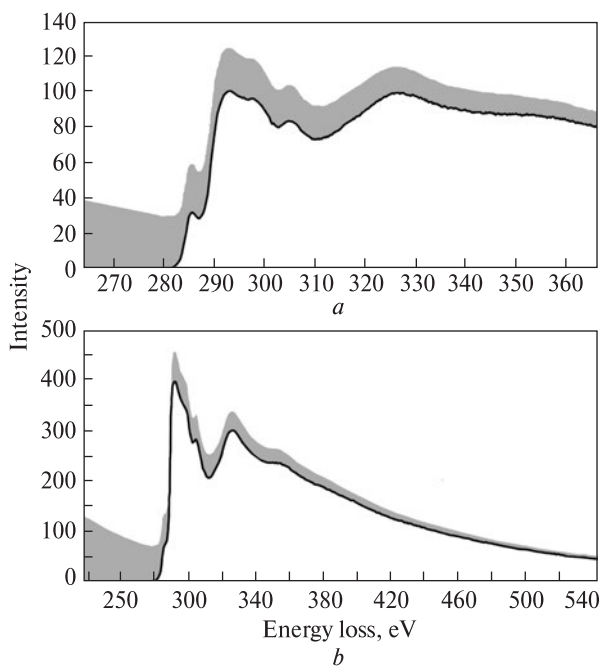


Рис. 5. Спектри енергетичних втрат електронів кристалічних фаз вуглецю: *a* — спектр алмазу + лонсделейту + графіту, плівка із чорної параморфози, *b* — спектр алмазу + лонсделейту, плівка із світло-жовтуватої параморфози

Fig. 5. EEL spectra of the carbon C-K edge typical of sp^2 bonding in graphite and sp^3 bonding in diamond + lonsdaleite: *a* — the foil cut from black paramorphose, *b* — the foil cut from light-yellowish paramorphose

помітні полісинтетичні двійникові зростки по $(11\bar{2}1)$ і наномірна полікристалічна будова кожного двійника. Розмір наночастинок двійників менше 30–35 нм.

Унікальне явище росту — нарости нано-мікророзмірних кристалів алмазу на поверхні (0001) виявлено на чорно-сірій параморфозі (рис. 4), їхній розмір від десятків нанометрів до 1 мкм, зрідка більше 1 мкм. Належність цих кристаликів до алмазу визначається їх октаедричною формою, характером зростків і хімічним складом (за даними рентгеноспектрального аналізу). На рис. 4, *c* видно в порожнині праворуч двійник зростання октаєдрів по площині (111), а ліворуч — проростання октаєдрів по (111). Такі проростання октаєдрів характерні для мікроалмазів на плівках, синтезованих газополумєним методом. Розташування алмазних октаєдрів, їх закономірних, незакономірних зростків та скупчень на поверхні (0001) імпактного алмазу хаотичне, без будь-якої закономірності. Ідеальні алмазні октаєдри трапляються у порожнинах (рис. 4, *c–f*). Найбільш вірогідною є кристалізація описаних

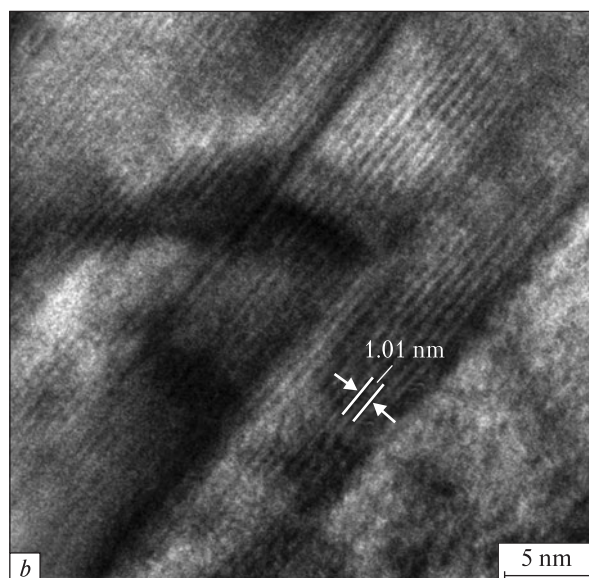
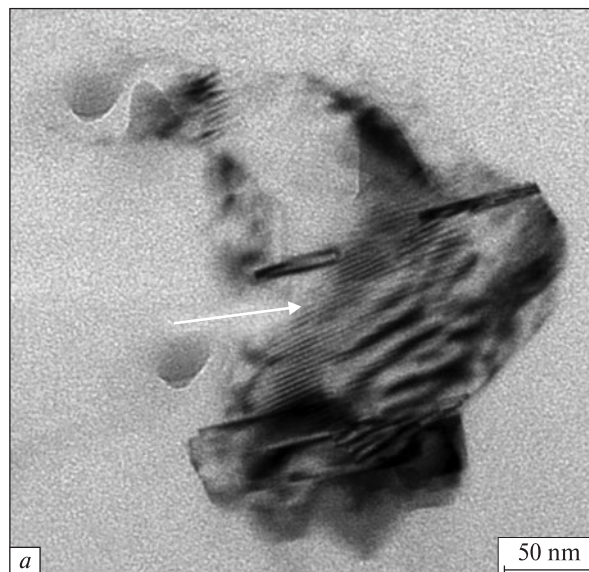


Рис. 6. Електронно-мікроскопічні знімки високого розділення, плівка із чорної параморфози: *a* — ламеля графіту, *b* — деталізація області, показаної стрілкою на рис. 6, *a*

Fig. 6. HREM images, the foil cut from black paramorphose: *a* — lamella of graphite, *b* — lamella in detail, area indicated by arrow in Fig. 6, *a*

кристаликів алмазу із газової фази після твердофазової трансформації графіту в нові фази. Глобулярний характер граней і ребер алмазних октаєдрів може свідчити також про ріст кристалів із газової фази. Розмір сферичних і еліпсоподібних глобулей на октаєдрах становить 10–40 нм. Вони складаються із численних частинок — можливих кластерів, найменший розмір яких — 1 нм. Однак такий кластерний механізм росту багатогранників алмазу потребує

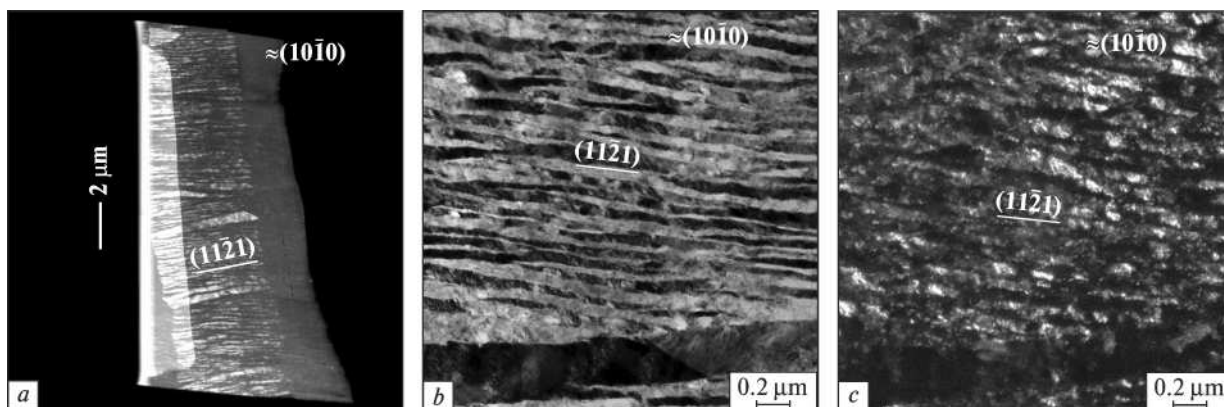


Рис. 7. Електронно-мікроскопічні знімки надтонкої плівки (розмір плівки $15 \times 10 \times 0,2$ мкм), вирізаної з чорної параморфози (а) і полісинтетичних двійників по $(11\bar{2}1)$ (b — тип зображення світлого поля, c — тип зображення темного поля)

Fig. 7. TEM images of foil (a) cut from black paramorphose (size of foil $15 \times 10 \times 0.2$ μm) and polysynthetic twins after $(11\bar{2}1)$ (b — bright field imaging, c — dark field imaging)

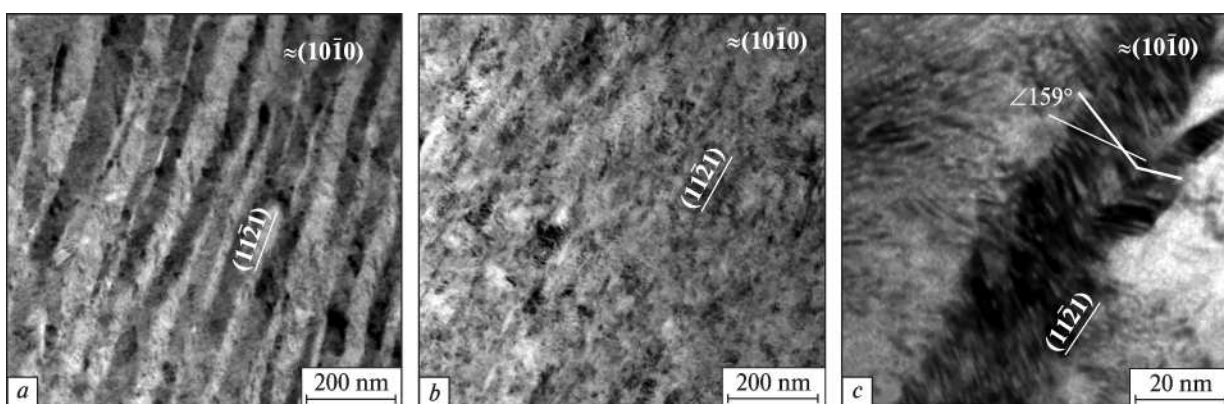


Рис. 8. Електронно-мікроскопічні знімки, тип зображення світлого поля: а — полісинтетичне двійникування по $(11\bar{2}1)$, чорна параморфоза; б — розмите зображення полісинтетичного двійникування по $(11\bar{2}1)$, світло-жовтувата параморфоза; с — деталізація рис. 8, б, зображення окремого двійника по $(11\bar{2}1)$, світло-жовтувата параморфоза

Fig. 8. TEM images, bright field imaging: a — polysynthetic twinning on $(11\bar{2}1)$, black paramorphose; b — blurred image of polysynthetic twinning on $(11\bar{2}1)$, light-yellowish paramorphose; c — Fig. 8, b is in detail, a separate twin

більш детальних досліджень. Відомий синтез алмазних плівок із глобулярними формами росту із газової фази в умовах високого пересичення. Проте поки що немає ясності в питанні глобулярного росту алмазних полієдрів. Про конденсаційне походження нано-мікроскопічних кристалів алмазу на поверхні (0001) імпактного алмазу вже повідомлялося раніше [3], однак зазначено, що вони мали плоскі грані.

Фазовий склад параморфоз і анатомія кристалів імпактного алмазу. Фазовий склад параморфоз відібраних білківських імпактних алмазів вивчено в ході електронно-мікроскопічних досліджень чотирьох плівок, вирізаних із чотирьох кристалів. На рис. 5 зображені спектри енергетичних втрат електронів для плівок

із чорної та світло-жовтуватої параморфоз, які відображають їхній склад: алмаз + лонсделейт + графіт для першої й алмаз + лонсделейт для другої. Наявність графіту в чорній параморфозі виявляється також на електронно-мікроскопічних знімках з високою роздільною здатністю (рис. 6), розмір кристалітів графіту не більше 300 нм. На рис. 6, b стрілками виділено параметр $c = 1,01$ нм ромбоєдричного графіту.

Отримані зображення внутрішньої будови параморфоз білківського імпактного алмазу на основі електронно-мікроскопічного вивчення вирізаних надтонких плівок демонструють їх полісинтетичне двійникування по $(11\bar{2}1)$ і полікристалічну будову самих двійників (рис. 7, 8). Особливо чітко двійникування

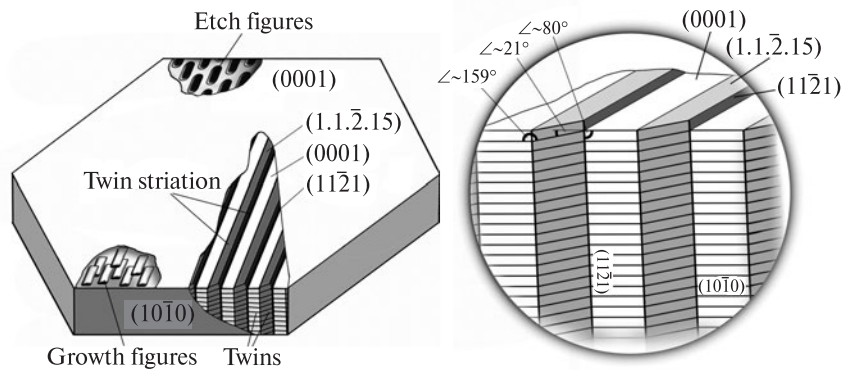


Рис. 9. Модель двійникування для чорних параморфоз білilівського апографітового ім-пактного алмазу

Fig. 9. The model of twinning for black paramorphose of impact apographitic diamond from Bilylivka astrobleme

проявлено в плівках, вирізаних із чорних параморфоз (рис. 7, 8, *a*), тоді як у плівках із світло-жовтуватих параморфоз (рис. 8, *b*, *c*) двійникування ніби стерте, розмите, мабуть, внаслідок домінування алмазної фази. Двійники у них збережені місцями (рис. 8, *c*). Таке ж явище спостерігалось у плівках попігайських ім-пактних алмазів: зображення двійникування в плівках із світло-жовтуватих параморфоз нечіткі [8]. Загалом ці зображення і кристалографічні елементи двійників не відрізняються від встановлених раніше елементів двійникування для більших за розмірами попігайських ім-пактних алмазів [8]. Двійникування на електронно-мікроскопічних знімках повторює растрові зображення двійників на рис. 3, *c*, *d*. В ідеалізованій формі двійникування білilівських ім-пактних алмазів ілюструє рис. 9 (символ $(1.1.\bar{2}.15)$ на параморфозі цього рисунку наведено по аналогії, він визначений гоніометрично на великих попігайських параморфозах [8]). В результаті ударного навантаження відбувається утворення полісинтетичних двійників графіту по $(11\bar{2}1)$, яке на поверхні (0001) параморфози часто проявлено так званою планарною штриховкою уздовж $[10\bar{1}0]$. Вона може бути розвинута одночасно в двох-трьох симетричних напрямках через 60° , однак найчастіше однонаправлена. Розмір кристалітів двійників у білilівських ім-пактних алмазах варіює в межах 20—30 нм (рис. 8).

Висновки. Кристали ім-пактного алмазу із Білilівської астроблеми мають зовнішні морфологічні та внутрішні анатомічні ознаки твердофазового переходу графіту в лонсделейт-алмаз, спричиненого ударними навантаженнями. На рівні макроморфології до них можна віднести ідентичні для кристалів графіту і параморфоз алмазу їх пінакоїдальний габітус та пластинчастий обрис. На рівні нано-мікроморфології ознаками цього переходу є інтенсивні окремі пара-

лельні штрихи уздовж $[10\bar{1}0]$, подекуди — системи цих штрихів у двох-трьох напрямках з кутами 60° між ними на площині (0001) , а також новоутворені скульптури на поверхнях параморфоз.

Ці скульптури на поверхнях (0001) чорних параморфоз алмазу представлені нанопластинками чи западинами овально-прямокутної форми, строго орієнтованими уздовж $(10\bar{1}0)$. Скульптури на поверхнях (0001) чорних параморфоз дозволяють визначити такі структурні взаємовідношення між їхніми кристалічними фазами: (0001) графіту паралельна $(10\bar{1}0)$ лонсделейту і, мабуть, паралельна (111) алмазу. Отже, морфологічними і анатомічними ознаками твердофазового переходу графіт-лонсделейт-алмаз у білilівських ім-пактних алмазах є особливості нано-мікроморфології їхніх поверхонь (0001) , полісинтетичне двійникування і полікристалічна будова самих двійників та закономірні структурні співвідношення між кристалічними фазами. Розмір кристалітів дещо міняється від однієї параморфози до іншої, зрідка перевищуючи 20—35 нм. На поверхні параморфоз вони трохи більші (до 50 нм). Розмір кристалітів графіту досягає 300 нм.

Таким чином, для виявлення особливостей кристалогенезису ім-пактного алмазу, утвореного внаслідок твердофазового переходу графіт-лонсделейт-алмаз, необхідно звертати увагу на макро- і нано-мікроморфологію кристалів вихідного графіту і утворених по них параморфоз лонсделейт-алмазу та на їхню анатомію. Ідентична морфологія кристалів графіту і параморфоз лонсделейт-алмазу, а також взаємне закономірне орієнтування їхніх структур свідчать про прямий перехід графіту в лонсделейт-алмаз внаслідок високого природного навантаження за мартенситним механізмом.

Автори вдячні Ані Шрайбер за підготовку надтонких плівок із кристалів ім-пактного алмазу та І.В. Гурненко за допомогу в електронно-мікроскопічних дослідженнях кристалів ім-пактного алмазу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вальтер А.А., Гурский Д.С., Еременко Г.К. Алмазоносность астроблем Украины и природа образования высоких концентраций импактных алмазов // Минерал. журн. — 1998. — 20, № 6. — С. 8—63.
2. Вальтер А.А., Гурский Д.С., Еременко Г.К., Бочко А.В. Импактные алмазы — новый вид минерального сырья Украины // Минеральні ресурси України. — 1999. — № 3. — С. 6—22.
3. Вальтер А.А., Еременко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.А. Ударно-метаморфогенные минералы углерода. — Киев : Наук. думка, 1992. — 172 с.
4. Гуров Е.П., Гурова Е.П., Сокур Т.М. Импактные алмазы в породах Западной астроблемы // Минеральні ресурси України. — 1999. — № 3. — С. 30—32.
5. Цымбал С.Н., Квасница В.Н., Цымбал Ю.С., Мельничук Э.В. Алмаз из импактитов Белиловской (Западной) астроблемы (Украинский щит) // Минерал. журн. — 1999. — 21, № 2/3. — С. 45—52.
6. Gurov E.P., Gurova E.P., Rakitskaya R.B. Impact Diamonds in the Craters of the Ukrainian Shield (abstract) // Meteoritics. — 1995. — 30 (5). — P. 515.
7. Gurov E.P., Gurova E.P., Rakitskaya R.B. Impact diamonds of the Zapadnaya crater: Phase composition and some properties // Meteoritics and Planet. Sci. — 1996. — 31. — Abstr. # A56.
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. 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 Planet. Sci. Conf. LPI, Houston, Texas, USA. — 2003. — Abstr. # 1561.
10. Wirth R. Focused ion beam (FIB) combined with SEM and TEM: advanced analytical micro- and nanoanalysis in geoscience and applied mineralogy // Eur. J. Mineral. — 2004. — 16. — P. 863—876.
11. Wirth R. Focused ion beam (FIB): A novel technology for advanced application of tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometer scale // Chem. Geol. — 2009. — 261. — P. 217—229.

Надійшла 15.07.2015

REFERENCES

1. Valter, A.A., Gursky, D.S. and Erjomenko, G.K. (1998), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 20 No 6, pp. 48-63.
2. Valter, A.A., Gursky, D.S., Erjomenko G.K. and Bochko, A.V. (1999), *Mineral. resources of Ukraine*, Kyiv, No 3, pp. 16-22.
3. Valter, A.A., Erjomenko, G.K., Kvasnitsa, V.N. and Polkanov, Yu.A. (1992), *Udarno-metamorfogennyye mineraly ugleroda*, Nauk. dumka, Kyiv, 172 p.
4. Gurov, E.P., Gurova, E.P. and Sokur, T.M. (1999), *Mineral. resources of Ukraine*, Kyiv, No 3, pp. 30-32.
5. Tsymbal, S.N., Kvasnitsa, V.N., Tsymbal, Yu.S. and Melnichuk, E.V. (1999), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 21 No 2-3, pp. 45-52.
6. Gurov, E.P., Gurova, E.P. and Rakitskaya, R.B. (1995), *Meteoritics*, Vol. 30 (5), p. 515.
7. Gurov, E.P., Gurova, E.P. and Rakitskaya, R.B. (1996), *Meteoritics and Planet. Sci.*, Vol. 31, Abstr. # A56.
8. Kvasnytsya, V. and Wirth, R. (2013), *Diam. Relat. Mater.*, No 32, pp. 7-16.
9. Oleinik, G.S., Valter, A.A. and Erjomenko, G.K. (2003), *34th Lunar and Planetary Sci. Conf. LPI, Houston, Texas, USA*, Abstr. # 1561.
10. Wirth, R. (2004), *Eur. J. Mineral.*, Vol. 16, pp. 863-876.
11. Wirth, R. (2009), *Chem. Geol.*, Vol. 261, pp. 217-229.

Received 15.07.2015

В.Н. Квасница¹, Р. Вирт², С.Н. Цымбал¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії і рудообформування
ім. Н.П. Семененко НАН України
03680, г. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: vmkvas@hotmail.com

² Гельмгольц-Центр Потсдам, Німецький дослідницький
Центр геологічних наук, Центр геологічних досліджень
14473, Телеграфенберг, г. Потсдам, Німеччина
E-mail: wirth@gfz-potsdam.de

НАНО-МИКРОМОРФОЛОГИЯ И АНАТОМИЯ КРИСТАЛЛОВ
ИМПАКТНОГО АЛМАЗА ИЗ БЕЛИЛОВСКОЙ (ЗАПАДНОЙ)
АСТРОБЛЕМЫ (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Исследованы нано-микроморфология и анатомия кристаллов импактного апографитового алмаза (параморфоз) из импактитов Белиловской (Западной) астроблемы на Украинском щите. Используются методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Изучено девять параморфоз черного, черно-серого и светло-жел-

товатого цвета. Наиболее выразительные изображения строения получены для черных параморфоз с предполагаемым высоким содержанием лонсделейтовой фазы. На поверхностях граней (0001) этих параморфоз развиты скульптурные узоры, состоящие из многочисленных прямоугольных с несколько округленными углами нанопластинок, строго ориентированных вдоль направления $[10\bar{1}0]$. Размер пластинок вдоль удлинения не превышает 50 нм. Поверхности граней (0001) интенсивно растворенных черных параморфоз покрыты узорами многочисленных округло-прямоугольных впадин размером до 0,5 мкм, также строго ориентированных вдоль направления $[10\bar{1}0]$. Форма и ориентация пластинок и впадин на поверхностях граней (0001) параморфоз позволяют относить их к видимому морфологическому проявлению лонсделейтовой фазы. Они могут быть доказательством мартенситной трансформации плоскостей (0001) исходного графита в плоскости $(10\bar{1}0)$ новообразованного лонсделейта. То есть при твердофазовом преобразовании графита при высокой нагрузке возникает закономерная ориентация между исходной и новообразованной фазами — плоскости $(10\bar{1}0)$ лонсделейта становятся параллельными плоскостям (0001) графита. Зафиксировано уникальное явление — нарастание многочисленных алмазных нано-микроразмерных полиэдров на поверхность грани (0001) черно-серой параморфозы. Полиэдры распространены хаотически как на плоских участках, так и во впадинах поверхности грани (0001) и представлены октаэдрами и их скоплениями. Выявлены также закономерные (двойники срастания и прорастания по (111)) и незаконмерные сростки октаэдров. Грани и ребра октаэдров покрыты наноразмерными глобулами, их размер до 40 нм. Они состоят из многих частиц с наименьшим размером в 1 нм. Это может быть свидетельством кластерного механизма роста кристаллов алмаза, однако в вопросе такого необычного роста полиэдров пока нет ясности. Размер октаэдров редко превышает 1 мкм. Диагностируются алмазы по форме кристаллов, их закономерным сросткам и по химическому составу, исходя из данных рентгеноспектрального анализа наиболее крупных октаэдров. Предполагается образование октаэдров алмаза из газовой фазы после твердофазового перехода графита в новые фазы. Изучение сверхтонких пленок размером $15 \times 10 \times 0,2$ мкм, вырезанных из параморфоз перпендикулярно к плоскости (0001), позволило изучить их строение — полисинтетическое двойникование и поликристаллическое образование самих двойников. Двойникование происходит по плоскости (1121), размер кристаллитов до 30 нм. Элементы такого внутреннего строения черных параморфоз иногда фиксируются на поверхностях граней $(10\bar{1}0)$ в ходе нано-микроморфологических исследований. На поверхностях граней (0001) параморфоз двойники проявляются параллельной штриховкой вдоль направления $[10\bar{1}0]$, иногда симметрично в двух-трех направлениях через 60° . Установленные нано-микроморфологические и анатомические особенности кристаллов импактного алмаза из Белиловской астроблемы служат прямым свидетельством твердофазового перехода графита в лонсделейт-алмаз в результате значительной ударной нагрузки по мартенситному механизму.

Ключевые слова: импактный апографитовый алмаз, параморфоза, нано-микроморфология, анатомия, двойник, наноалмаз, лонсделейт, Белиловская (Западная) астроблема, Украинский щит.

*V.M. Kvasnytsya*¹, *R. Wirth*², *S.M. Tsybal*¹

¹ M.P. Semenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: vmkvas@hotmail.com

² Helmholtz-Centre Potsdam, German Research Centre for Geosciences, GFZ
Telegrafenberg, Potsdam, Germany, 14473
E-mail: wirth@gfz-potsdam.de

NANO-MICROMORPHOLOGY AND ANATOMY OF IMPACT APOGRAPHITIC DIAMONDS FROM BILYLIVKA (ZAPADNAYA) ASTROBLEME (THE UKRAINIAN SHIELD)

Nano-micromorphology and anatomy of impact apographitic diamonds (paramorphoses) from Bilylivka (Zapadnaya) astrobleme in the Ukrainian Shield have been studied. The methods of scanning and transmission electron microscopy were used. Nine individual black, black-grey and light-yellowish paramorphoses have been studied. Impressive images of nano-micromorphology and anatomy for black paramorphoses with alleged high content of lonsdaleite phase were acquired and displayed in the article. Sculptural patterns consisting of multiple, rounded rectangular plates, strictly oriented along $[10\bar{1}0]$ are developed on the (0001) surface of these paramorphoses. The size of plates along their extension is approximately 50 nm. The intensively dissolved (0001) surface of black paramorphoses is covered with numerous rounded rectangular pits (up to 0.5 μm), and strictly oriented along $[10\bar{1}0]$. The shape and orientation of the plates and pits on the (0001) surface of paramorphoses allow us to refer them to the morphological manifestation of lonsdaleite phase. They can evidence for a martensitic transformation (0001) plane of the original graphite to the plane $(10\bar{1}0)$ of the newly formed lonsdaleite. That is, when a solid phase transformation of graphite under high load takes place then an orientation relationship between the original and newly formed phases is formed — the $(10\bar{1}0)$ plane of lonsdaleite parallel to (0001) plane of graphite. The unique phenomenon — the growth of numerous diamond nano-micropolyhedrons on the (0001) surface of black-grey paramorphose is fixed. The polyhedrons are presented by octahedrons and their intergrowths. They are distributed on the (0001) surface, randomly on flat areas and in the pits. The intergrowths (growth twins and nucleation twins on (111)) and

irregular intergrowths of octahedrons are identified. The faces and edges of octahedrons are covered with nanoscale globules. The size of globules is up to 40 nm. They consist of many particles with the smallest size of 1 nm. This may be an evidence of a cluster growth of diamond crystals, but on the issue of this unusual growth of polyhedrons is no clarity. The size of crystals rarely exceeds one micron. Diamond is confirmed by the octahedral form of the crystals, their intergrowths and by chemical composition, based on the data of X-ray analysis of the largest octahedrons. It suggests the formation of diamond crystals from the vapor phase after the solid-phase transition of graphite to the new phase. The study of ultrathin foils ($15 \times 10 \times 0.2 \mu\text{m}$) cut from the paramorphoses perpendicular to the (0001) plane allows us to reveal their anatomy — to receive the images of polysynthetic twinning and polycrystalline structure of its twins. The twins are formed on the (11 $\bar{2}$ 1) plane, the size of its crystallites is up to 30 nm. Elements of the internal structure of black paramorphoses sometimes may be fixed on the surfaces (10 $\bar{1}$ 0) with nano-micromorphological studies. The twins can be observed on the (0001) surfaces of paramorphoses by parallel striation along [10 $\bar{1}$ 0], sometimes symmetrically through 60°. Installed nano-micromorphological and anatomical characteristics of the impact diamonds from Bilylivka astrobleme are direct evidence of a solid phase transition of graphite into lonsdaleite-diamond under high shock load by martensitic mechanism.

Keywords: impact apographitic diamond, paramorphose, nano-micromorphology, anatomy, twin, nano-diamond, lonsdaleite, Bilylivka (Zapadnaya) astrobleme, the Ukrainian Shield.