

**Р. Вірт<sup>1,\*</sup>, В. М. Квасниця<sup>2,\*\*</sup>, А. Шрайбер<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Helmholtz Center Potsdam and German Research Center for Geosciences, Section 3.5: Interface Geochemistry, Telegrafenberg, Potsdam, Germany

<sup>2</sup>Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ, Україна

\*wirth@gfz-potsdam.de

\*\*kvasnytsya@ukr.net

## **Октаедричні структури наростання на імпактному алмазі**

*Охарактеризовано нано- і мікрометрові нарости на (0001) поверхні імпактного апографітового алмазу. Нарости задокументовано як октаедри, зрідка кубу, їхні двійники зростання і проростання та неправильні зростки. Вивчено особливості внутрішньої будови цих наростів та їхній хімічний склад. Спростовано раніше опубліковані висновки про їхню глобулярну будову і блоковий механізм росту. Представлено механізм утворення цих наростів.*

**Ключові слова:** алмаз, морфологія кристала, параморфоза, механізм росту.

В [1] було повідомлено про незвичайні нано- і мікроалмази як нарости на апопінакоїдальній грані імпактного апографітового алмазу з метеоритного кратера Білилівка на Українському щиті. У цій та наступній публікації [2] було викладено версію їхнього механізму росту та способу кристалізації, що базувалися на результатах дослідження морфології та хімічного складу цих нано- і мікроструктур за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС). Однак нові результати більш детального дослідження цих наростів за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) спростовують деякі основні висновки означених публікацій.

Морфологія, кристалічна структура та хімічний склад є найважливішими критеріями класифікації кристалів нано- і мікрометрового розміру. У випадку алмазу їхніми кристаломорфологічними ознаками є октаедрична форма і особливо наявність серед них двійників зростання та проростання по (111) (рис. 1). Розмір вивчених кристалів-наростів зазвичай менше 1 мкм. Поверхня октаедрів вкрита глобулами розміром менше 30–40 нм. Все разом стало підставою передбачити їхню глобулярну будову і блоковий ріст кристалів із газової фази, подібно до умов росту CVD мікрочастин алмазу.

На рис. 2 показано спектри ЕДС від двох мікрочастин (місця аналізу – точки 010 і 011) на (0001) поверхні імпактного апографітового алмазу та з самої поверхні алмазу (точка 012). Спектри ЕДС свідчать про вуглецевий склад як наростів, так і самої поверхні алмазу. У понад 12 спектрах ЕДС, знятих для наростів, окрім домінуючої лінії  $SK\alpha$ , часто спостерігають відносно інтенсивні лінії  $FeK\alpha$ . Розрахунковий хімічний склад наростів – до 99,2–99,9 % С і до 1,3 % FeO. Крім того, присутні незначні концентрації Ca, Mg і S.

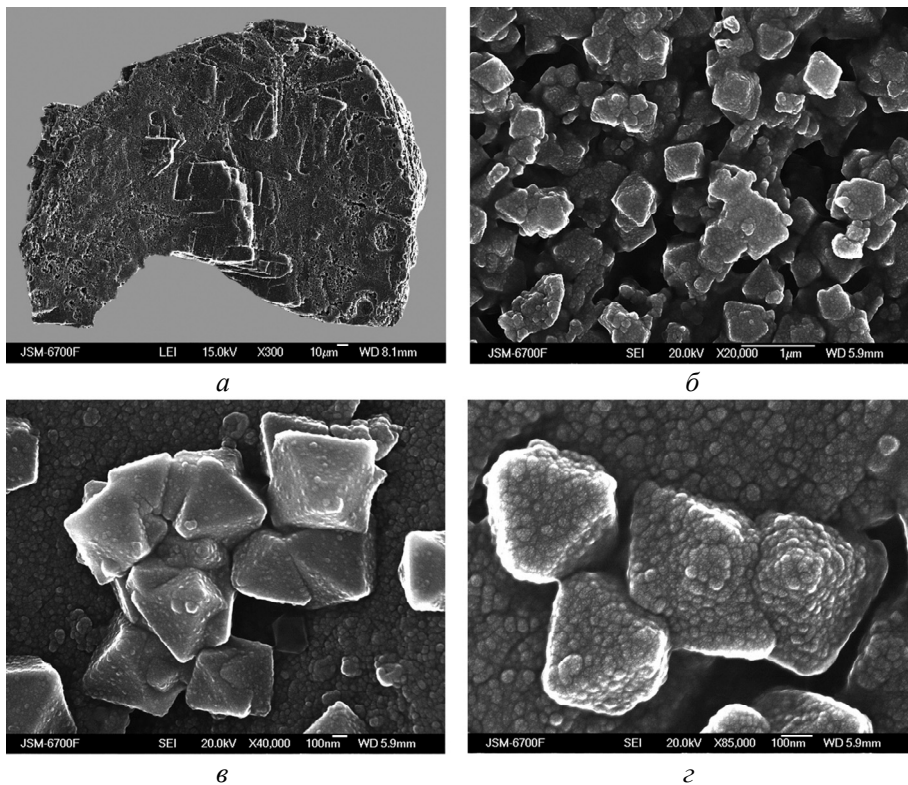


Рис. 1. REM зображення пластинчастого кристала імпаکتного апографітового алмазу розміром 0,3 мм (а) та морфологія нано- і мікрочастин на його поверхні (0001) (б-д).

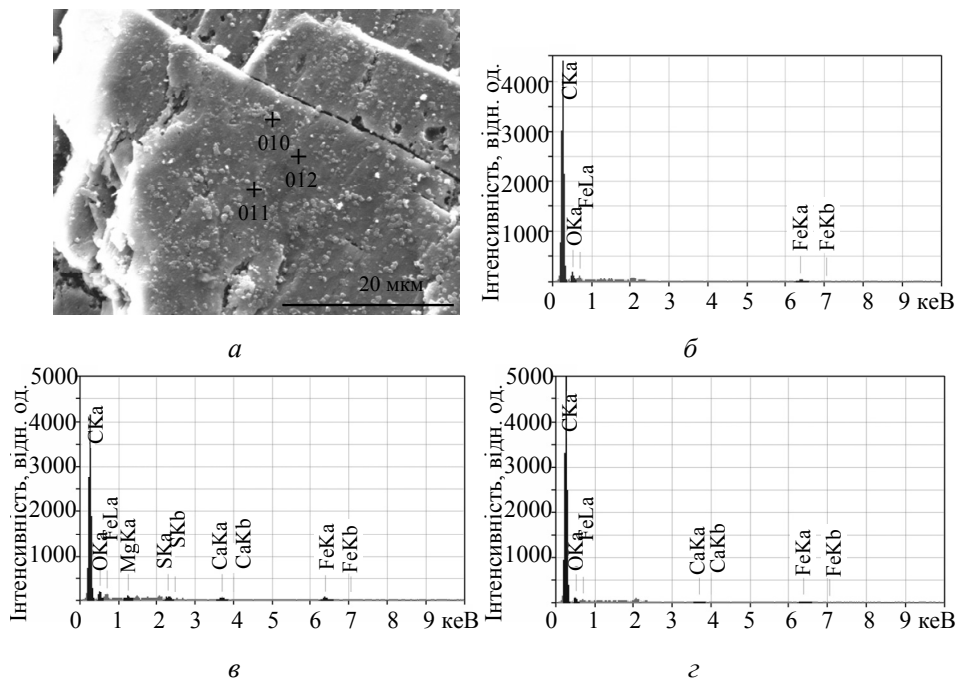


Рис. 2. REM зображення (а) і спектри ЕДС (б-д) від мікрочастин на поверхні (0001) імпаکتного апографітового алмазу (точки 010 (б) і 011 (в) та самої поверхні (точка 012 (д)).

## НОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМ

Сім тонких плівок<sup>1</sup> розміром  $15 \times 10 \times 0,15$  мкм були вирізані методом сфокусованого іонного променя (СІП) вертикально до площини (0001) з того самого чорного кристала пластинчастого імпактного апографітового алмазу, зображеного на рис. 1, *а*. Техніку підготовки зразків методом СІП та деталі застосування ТЕМ описано в [3]. ТЕМ дослідження таких плівок з висококутовим кільцеподібним темнопольним (ВККТ) зображенням дозволяє отримати морфологічні, структурні та хімічні параметри кристалічних і аморфних речовин (рис. 3).

ТЕМ дослідження підтвердило, що цей апографітовий кристал імпактного алмазу є полікристалічним з полісинтетичним двійникуванням уздовж площини  $(11\bar{2}1)$  (рис. 3, *б*). Кожна плівка містить кристалічну матрицю (алмаз) і наростаючі структури на ній (рис. 3, *в*, *з*). На рис. 3, *в* показано одну з семи плівок – 7118, що документує лінійну деформацію імпактного кристала алмазу разом із наростами на його поверхні. В іншій (7117) плівці (рис. 3, *з*) субпаралельні тріщини кристалічної матриці в площині  $(1.1.\bar{2}.15)$  заповнені різними нанофазами.

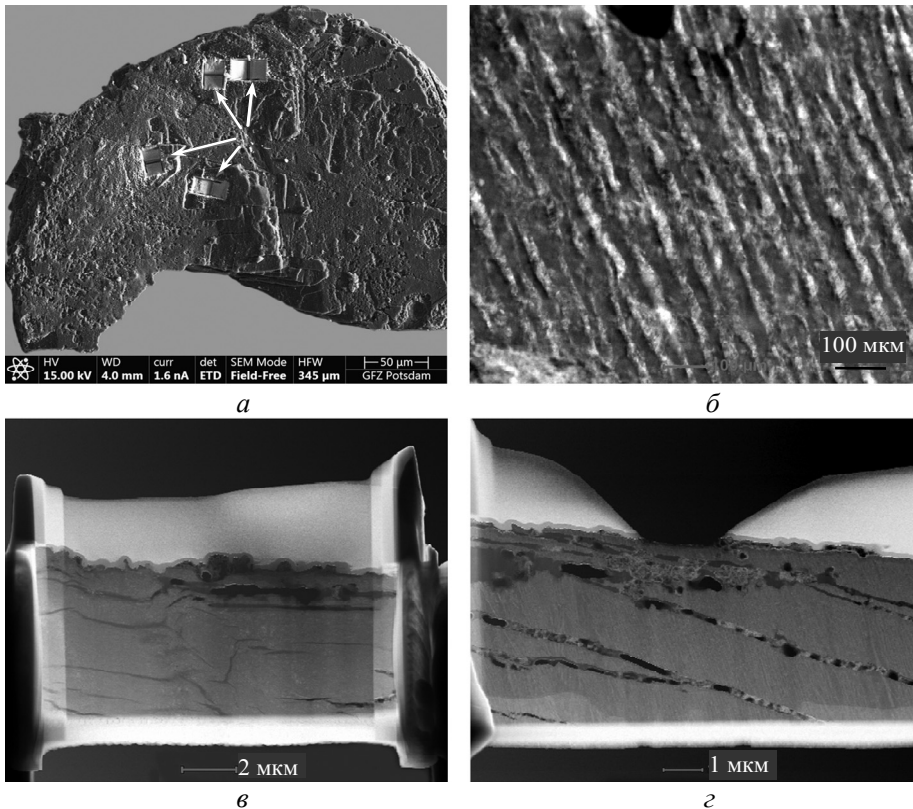


Рис. 3. РЕМ (*а*) і ТЕМ ВККТ зображення (*б–з*) імпактного апографітового алмазу, *б* – його внутрішня двійникова структура, *в*, *з* – плівки 7118 і 7117; стрілками на (*а*) позначено місця, де було вирізано з алмазу методом СІП перші чотири плівки.

<sup>1</sup> Плівки отримано в лабораторії ТЕМ, секція 3.5: Міжфазова геохімія. Телеграфенберг, Потсдам, Німеччина, там же їх вивчали на електронному мікроскопі FEI Tecnai F20 XTwin. Номери досліджених плівок: 7117, 7118, 7134, 7135, 7259, 7260 і 7261. Зображення наростів та аналіз плівок 7259 і 7260 були близькими, тому в тексті наведено дані лише для плівки 7259.

Більшість досліджених кристалів-наростів є порожнистими скелетними структурами (рис. 4) і мають зовнішню форму октаедра, рідше куба. Сіра лінія на рис. 4, *a* вказує на місце, де було вирізано плівку 7135. Зображення ТЕМ ВККТ на рис. 4, *б-г* точно показують поперечний переріз цих чотирьох структур наростання. Вони складаються з твердої кірки, яка зазвичай аморфна і хімічно складається з Fe, C, O, Ni, Al, Si, Ba, Ca, Mg, S, Cl. Основний об'єм наростилх структур тепер є порожнім простором. Найімовірніше, він був заповнений рідкою фазою.

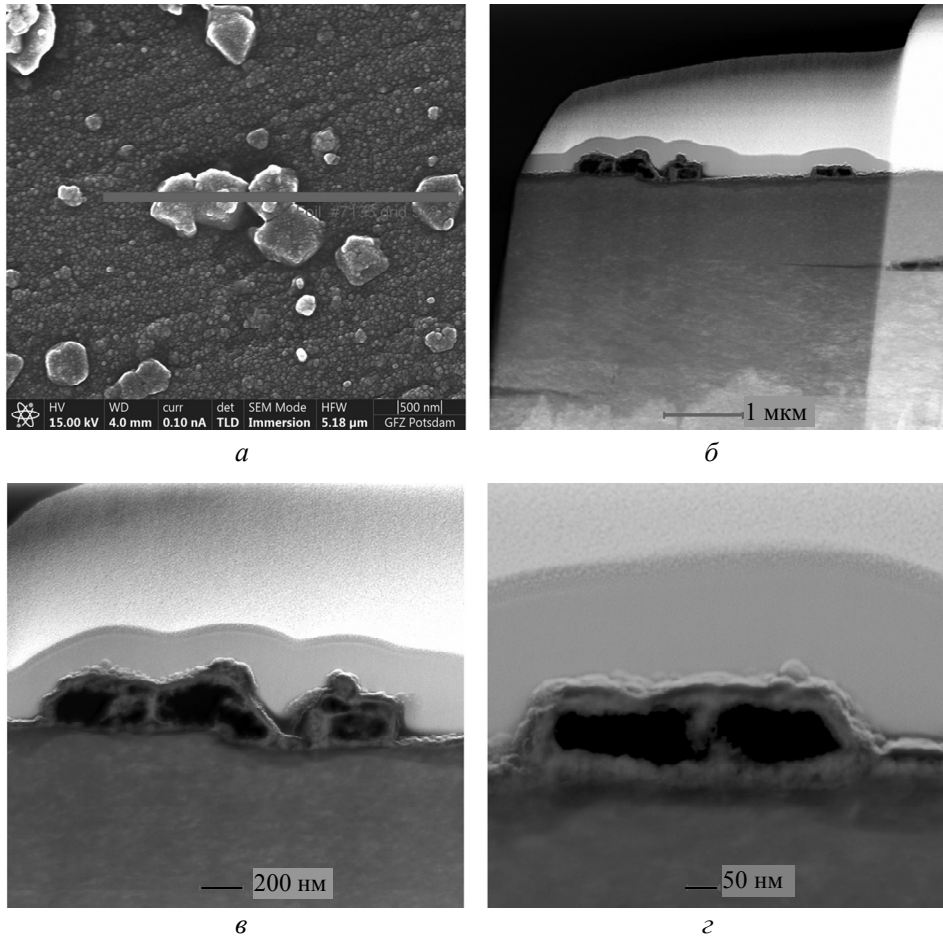


Рис. 4. РЕМ зображення поперечного перерізу наростів (*a*) та ТЕМ ВККТ зображення їхньої внутрішньої будови (*б-г*); сіра лінія на (*a*) є слідом СІП вирізаної плівки 7135.

На рис. 5 показано деталі особливостей деяких типових структур наростання. В інших наростилх структурах внутрішній матеріал дещо відрізняється за хімічним складом (рис. 6). Загалом структура наростів така, що крайній зовнішній шар утворює кірку аморфного матеріалу, що складається з Fe як основного компонента плюс C, S, O, Al, Mg, Si, K, Ca і, в деяких випадках, Ba. Як видно на рис. 4, цей крайній шар утворює цілісну кірку на контакті з алмазом, з обох боків і на зовнішній поверхні. Внутрішня частина цієї структури частково заповнена аморфним матеріалом або порожня. Спочатку вона була заповнена рідиною, яка витікала під час підготовки СІП зразка.

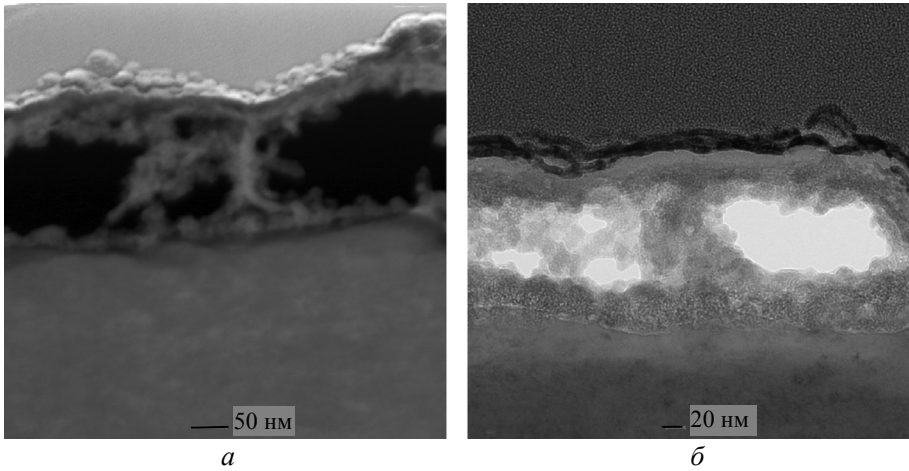


Рис. 5. Внутрішня будова поширених наростів: ТЕМ ВККТ зображення (а) і зображення у світлому полі (б), плівки 7134 і 7135 (кірка аморфного матеріалу оточує нарости та їхню порожнисту будову).

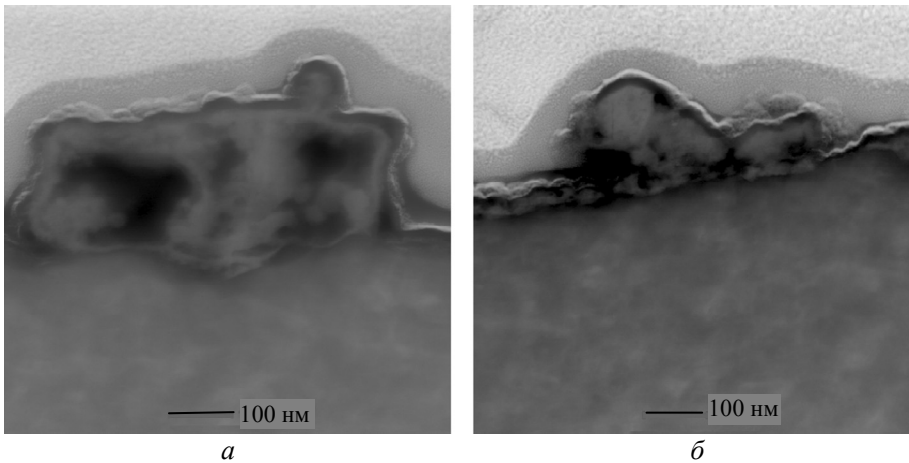


Рис. 6. Внутрішня будова менш поширених наростів, ТЕМ ВККТ зображення, плівка 7134.

У деяких випадках всередині наростлих структур спостерігали кірку з погано кристалізованого графіту, а під нею майже аморфну внутрішню частину різної товщини, яка включає слабо кристалізовані нанофази  $\text{BaSO}_4$ , сполуки Fe–Ni або оксиду Fe–Ni (магнетиту) разом з аморфним вуглецем (рис. 7, 8). Елементний склад наповнення внутрішньої частини: Fe, C, O, Ni, Al, Si, Ba, Ca, Mg, S, Cl. Спостережувані фази нанометрового розміру або аморфний матеріал також заповнюють кристалографічно орієнтовані тріщини, ймовірно, ударного походження в імпактічному кристалі алмазу (рис. 9), які, очевидно, були просочені флюїдами.

Висновок про механізм утворення скелетних наростів можна зробити із зображень на рис. 10, де видно процес розчинення імпактічного кристала алмазу з утворенням “негативних кристалів”. Флюїд (див. рис. 10, а) частково розчинив імпактічний алмаз. Поверхня цього алмазу має дуже дефектну будову, що пояснюється високою щільністю дислокацій у його структурі. Дефекти полегшують розчинення. Під час або після корозії суміш аморфного вуглецю та численних елементів, що постачаються флюїдом (переважно Fe, C, O, Ni,

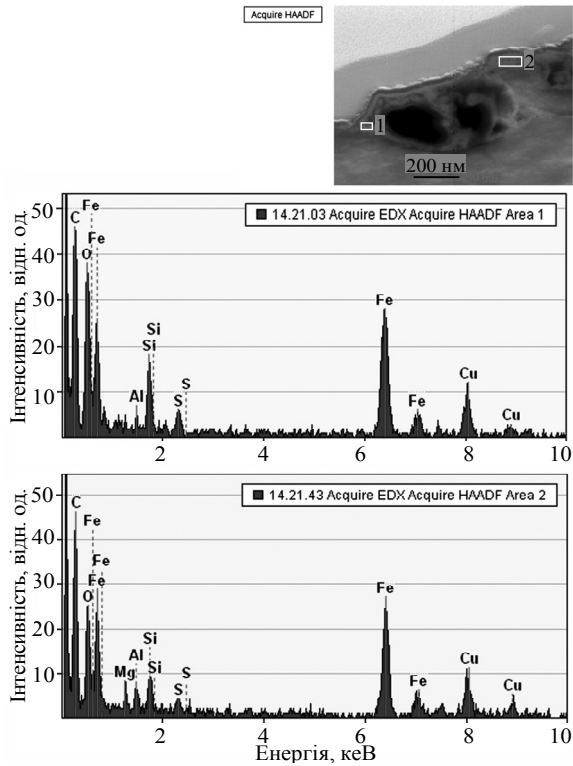


Рис. 7. ТЕМ ВККТ зображення наростів на плівці 7261 та відповідні спектри ЕДС від ділянок 1, 2.

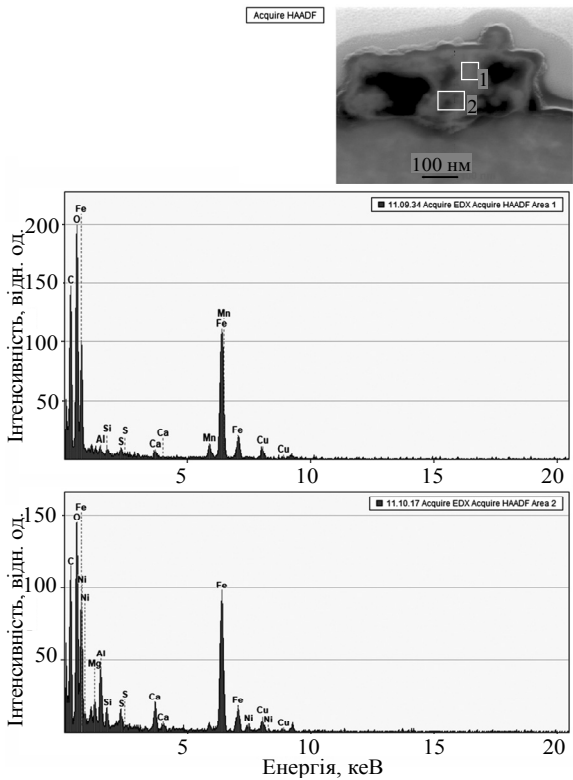


Рис. 8. ТЕМ ВККТ зображення наростів на плівці 7134 та відповідні спектри ЕДС від ділянок 1, 2.

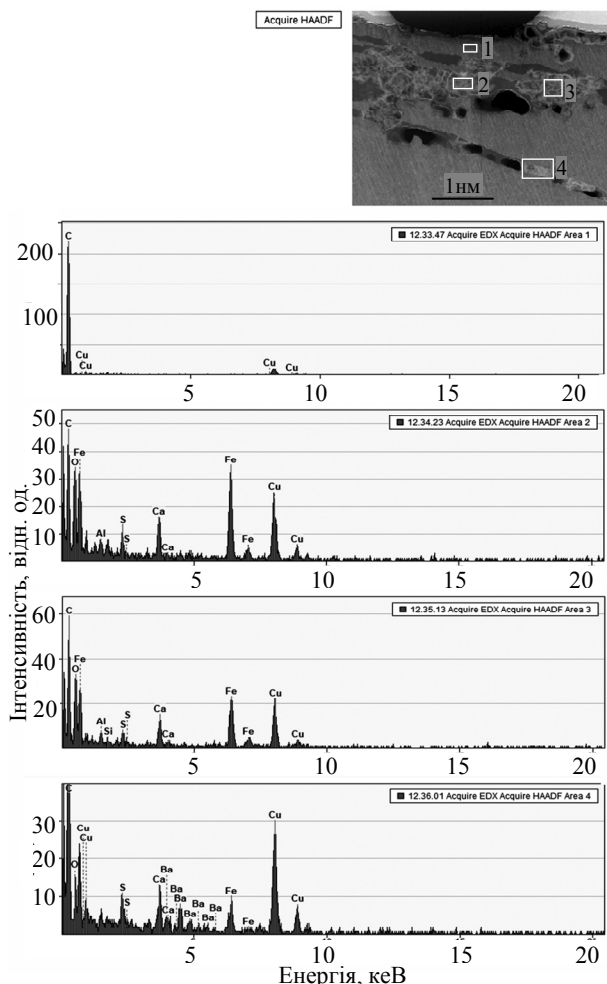


Рис. 9. ТЕМ ВККТ зображення плівки 7117 і відповідні спектри ЕДС від корозійних структур всередині імпактного алмазу (ділянки 1–4).

Al, Si, Ba, Ca і Mg), осідають з утворенням аморфної кірки. Присутність S та Cl в спектрах ЕДС від наповнення наростів свідчить про те, що флюїд містив ці елементи. Отже, розчинення імпактного алмазу призводить до утворення на його поверхні нано- і мікрокристалів по алмазу так званих “негативних кристалів” – таких як порожньотілі октаедри або, іноді, куби. Утворення кірки повторює контури “негативних кристалів”, стабілізуючи їх і таким способом утворюючи октаедри, що спостерігали автори. Тобто, на рис. 10, *a* задокументовано започаткування процесу розчинення алмазу та початковий етап утворення кірки. На рис. 10, *z* показано ще один нарост, близький до наросту на рис. 10, *b*, *в*, але краще сформований. Тут утворення кірки більш розвинуте із залишками флюїду, присутніми у вигляді отворів, частково заповнених аморфним загартованим матеріалом, що складається з Fe, C, O, Ni, Al, Si, Ba, Ca, Mg, S та Cl. Ця кірка має форму оригінального кристала алмазу (октаедри або куби). Октаедричні і кубічні нарости є незвичайними параморфозами на імпактному алмазі. Вони могли утворитися в результаті конденсації вуглецю в газовій фазі на поверхні імпактного алмазу в контексті удару.

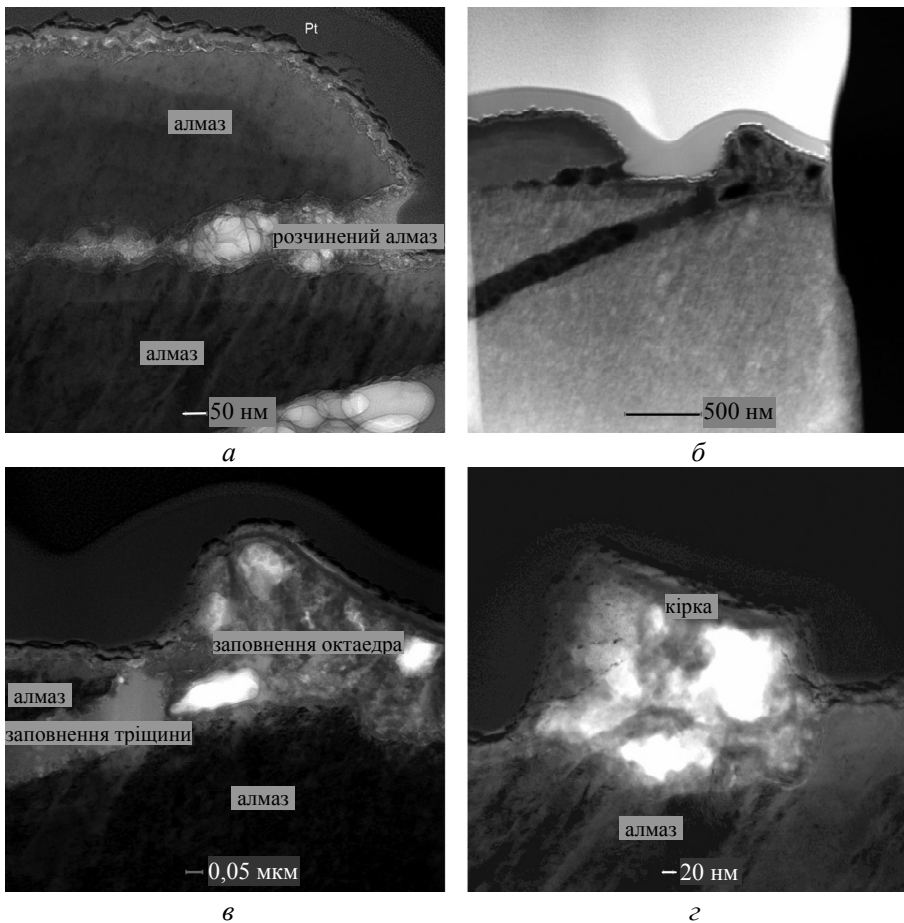


Рис. 10. ТЕМ ВККТ зображення алмазу і наростів на ньому (плівка 7259): початковий стан розчинення алмазу (а), нарости (б–з), наріст з вираженим утворенням кірки та відкладенням всередині переважно аморфного матеріалу (з).

## ВИСНОВКИ

Виявлено, що нарости на поверхні (0001) імпактного апографітового алмазу у теперішньому стані не є алмазами і їх не можна віднести до типових параморфоз графіту по алмазу, оскільки їхня вуглецева речовина лише погано окристалізована. Отримані результати дозволяють відкинути раніше опубліковані висновки про глобулярну будову наростів та їх блоковий механізм росту.

R. Wirth<sup>1</sup>, V. M. Kvasnytsya<sup>2</sup>, A. Schreiber<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Helmholtz Center Potsdam and German Research Center for Geosciences, Section 3.5: Interface Geochemistry, Telegrafenberg, Potsdam, Germany

<sup>2</sup>Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
Octahedral overgrowth structures on impact diamond

*Nano- and micrometre-sized overgrowths on the (0001) surface of impact apographitic diamond were characterized. The structures are documented as octahedra, seldom cubes, their contact and penetration twins, and irregular intergrowths. The internal features of*



*these overgrowths structures and their chemical composition were studied. Their postulated globular structure and block growth mechanism published earlier were disproved. A mechanism for the formation of these overgrowth structures is presented.*

**Keywords:** *diamond, paramorphose, crystal morphology, growth mechanism.*

1. Kvasnytsya V.M. Unusual nano-microcrystals of natural diamond. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 4. P. 229–235.
2. Kvasnytsya V., Wirth R. Impact diamonds from meteorite craters and Neogene placers in Ukraine. *Miner. Petrol.* 2022. Vol. 116. P. 169–187.
3. 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. Vol. 261, no. 3–4. P. 217–229.

Надійшла до редакції 12.04.23

Після доопрацювання 12.04.23

Прийнята до опублікування 25.04.23