

На правах рукописи



УЛЯШЕВ Василий Вениаминович

**ИМПАКТНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА
КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Сыктывкар — 2021

Работа выполнена в Институте геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Научные

руководители: **Шумилова Татьяна Григорьевна**, доктор геолого-минералогических наук, Институт геологии им. академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

Петраков Анатолий Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина» (ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина»)

Официальные оппоненты:

Афанасьев Валентин Петрович, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

Корочанцев Александр Владимирович, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН

Ведущая

организация: Институт геологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук», г. Петрозаводск

Защита состоится «19» апреля 2022 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.059.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИГХ СО РАН) по адресу: 664033, а/я 304, г. Иркутск ул. Фаворского, 1а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (<http://www.igc.irk.ru>).

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять учёному секретарю совета к. г.-м. н. Каневой Е. В. по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1 А или e-mail: kaneva604@yandex.ru

Автореферат разослан «3» марта 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Общая характеристика работы

Актуальность. Импактные структуры, в которых происходит преобразование углеродного вещества в процессе ударного метаморфизма, характеризуются ультравысокобарными высокотемпературными условиями их преобразования с последующим образованием импактных алмазов путем твердофазной трансформации графита [Масайтис, 1972]. В этих структурах интерес представляют также и другие новообразованные модификации углерода, которые на данный момент являются слабо изученными. Кроме того, механизмы преобразования слабоупорядоченных углеродных веществ в ультравысокобарных условиях остаются также пока неясными.

Углеродные вещества благодаря их разнообразным полезным свойствам широко применяются в различных сферах и являются весьма востребованными с точки зрения поиска и получения новых углеродных материалов. Кристаллические углеродные вещества и механизмы их образования изучены и описаны в многочисленных работах достаточно детально. На современном этапе наиболее актуальным является изучение некристаллических и слабоупорядоченных углеродных веществ, новых форм молекулярного углерода таких как фуллерены, углеродные нанотрубки и нановолокна, стеклоподобный углерод, алмазоподобный углерод и другие. Многообразии углеродных веществ связано с тем, что атом углерода характеризуется разнообразием возможных состояний, учитывающая возможность его нахождения в sp , sp^2 , sp^3 и промежуточных состояниях гибридизации [Справочник. Алмаз, 1981; Ghiringhelli et al., 2004; 2005; Walt et al., 2005], а также определяется широким диапазоном условий и механизмов образования самородного углерода [Шумилова, 2003].

Данная работа посвящена детальному изучению природных углеродных веществ импактного происхождения — продуктов ударного метаморфизма мишени Карской астроблемы (Пай-Хой, Россия), которые по результатам предварительного изучения представляют собой уникальные импактные углеродные вещества с алмазоподобным углеродом, нанокристаллическим алмазом, стеклоподобным углеродом и кристаллическим карбином [Уляшев и др., 2018a; Shumilova et al., 2012].

Цель работы — выявление особенностей структурного состояния продуктов и механизмов преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества земной коры под воздействием импактных процессов.

Задачи исследований:

1) определение структурно-вещественных характеристик стеклоподобного углеродного вещества на примере продуктов ударного метаморфизма мишени Карской астроблемы;

2) исследование наноструктурных особенностей импактно-метаморфизованного углеродного вещества Карской астроблемы на атомарном уровне разрешения;

3) анализ взаимоотношений углеродных фаз в сложных полифазных агрегатах ударного происхождения;

4) экспериментальное моделирование импактного преобразования углеродных веществ;

5) сравнение природных импактных углеродных веществ с продуктами экспериментального синтеза, полученных с использованием прекурсоров с разным структурным состоянием;

6) выявление особенностей механизмов и условий преобразования углеродных веществ в импактных структурах.

Научная новизна. Установлено, что основной углеродной фазой импактитов (зювитов) Карской астроблемы является стеклоподобный углерод, в подчиненном количестве содержатся иные модификации углерода графит, нанокристаллический алмаз и карбины. Проведенные исследования структурных особенностей стеклоподобного углеродного вещества импактного происхождения, позволили установить структурно-морфологические особенности рассеивающих структурных элементов на наноуровне.

Проанализированы пространственные взаимоотношения между стеклоподобным углеродом и нанокристаллическим алмазом на наноуровне. Установлено, что предложенное ранее промежуточной фазой между углем и алмазом, названное «тогоритом», представляет собой не новую фазу, а полифазный агрегат стеклоподобного углерода, алмаза и графита. Выявлены структурные особенности импактно-метаморфизованного углеродного вещества, представляющие собой полые ониоподобные углеродные структуры ударного происхождения, свидетельствующие о высоких температурах и давлениях образования Карской астроблемы — $P \sim 55$ ГПа и $T \geq 2800$ К.

При экспериментальном моделировании импактного процесса высокоэнергетическим лазерным воздействием на слабоупорядоченные углеродные вещества достигнуты условия их плавления с последующей частичной кристаллизацией из расплава.

Практическая значимость работы. Полученные результаты имеют важное значение для исследования крупных природных импактных объектов, где воздействию было подвергнуто слабоупорядоченное углеродистое (углистое) вещество земной коры. Продукты экспериментального моделирования могут быть использованы с целью сравнения с природными при диагностике новых астроблем и кратеров дискуссионного характера. Экспериментальные данные представляют интерес с точки зрения изучения фазового состояния углерода в экстремальных условиях и возможности создания новых углеродных материалов.

Фактический материал и методы исследований

Каменный материал ударно-метаморфизованных пород был отобран в ходе экспедиционных работ в южной части Карской астроблемы в бассейнах рек Кара и Нганорахаяха.

За время полевых исследований было отобрано более 50 штучных образцов каменного материала импактитов (зювитов) и пород мишени (углеродистых алевролитов). Углеродные концентраты были извлечены в Лаборатории минералогии алмаза ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН методом термохимического извлечения микроалмазов. Изучено 18 концентратов углеродистых веществ (УВ) выделенных из зювитов и углеродистых алевролитов, 20 образцов экспериментально полученных веществ. Проведено изучение УВ с применением широкого комплекса методов, включая синхротронные рентгеновские исследования с малоугловым рассеянием (МУР) и дифракцией (30 анализов), спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС) (около 300 спектров), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) (180 анализов), высокоразрешающую просвечивающую электронную микроскопию (ВРПЭМ) (70 анализов), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и микрозондовый анализ (около 500 анализов), атомно-силовую микроскопию (АСМ) (30 анализов). Проведен сравнительный анализ структурных особенностей углеродных веществ импактного генезиса и экспериментально полученных продуктов в известных термодинамических условиях.

Основная часть работы выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Геонаука» при Институте геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Синхротронные исследования проведены в Центре коллективного пользования «Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий» (г. Москва). Исследования на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе проведены на базе ФГБНУ ТИСНУМ (г. Москва, г. Троицк).

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты работ, выполненных автором с 2012 по 2020 годы в Лаборатории минералогии алмаза ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Автор лично производил отбор проб импактитов и пород мишени Карской астроблемы.

Работы по изучению импактных углеродных веществ методами ПЭМ и оптической микроскопии выполнялись лично автором, помимо этого производилась обработка и интерпретация данных ВРПЭМ, СЭМ, КРС.

Собрана камера для облучения различных веществ мощным лазерным импульсом в инертной среде, с помощью которой автором проведено 25 экспериментов по моделированию импактного процесса с последующим детальным изучением продуктов синтеза с применением комплекса методов.

Выводы и основные положения диссертации сформулированы лично автором.

Защищаемые положения:

1. Продукты импактного преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества мишени Карской астроблемы в зювитах преимущественно представлены стеклоподобным углеродом при существенно подчиненном содержании — алмаза и графита. Выявлены сложные полифазные углеродные агрегаты, представленные стеклоподобным углеродом, алмазом и графитом в плотном срастании.

2. Наноструктура импактного стеклоподобного углерода Карской астроблемы характеризуется разноориентированными изогнутыми протяженными пакетами графеновых слоев толщиной около 7 нм.

3. Экспериментально при импульсном лазерном воздействии реализованы соизмеримые с импактным метаморфизмом сверхкритические условия ударного воздействия ($T > 10000$ К, $P > 100$ ГПа) на стеклоподобный углерод и его переход в жидкое состояние с последующей частичной кристаллизацией углеродного расплава в графит.

Публикации и апробация работы. По результатам исследований лично и в соавторстве опубликовано 36 работ, 1 монография, 11 статей в рецензируемых журналах, из которых 4 статьи в журналах списка ВАК, 5 статей — в изданиях баз данных Web of Science и Scopus, 2 статьи — в прочих рецензируемых научных журналах и изданиях; 24 тезисов докладов и материалов конференций.

Полученные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийской молодежной научной конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Уральского сегмента» (Сыктывкар, 2011, 2012, 2013, 2015, 2016, 2017, 2018; 2019); Международном минералогическом семинаре «Кристаллическое и твердое не кристаллическое состояние минерального вещества» (Сыктывкар, 2012); Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2012); Международном минералогическом семинаре «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения)» (Сыктывкар, 2013, 2016, 2018); XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 2015); Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, Троицк, 2016, 2018); Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Москва, Троицк, 2017); Юбилейном съезде Российского минералогического общества «200 лет РМО» (СПб, 2017); Всероссийской научной конференции с международным участием «Геодинамика, вещество, рудогенез Восточно-Европейской платформы и ее складчатого обрамления» (Сыктывкар, 2017); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии–2018 (Москва, 2018); II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных мате-

риалов (Москва, Троицк, 2019); Large Meteorite Impacts VI (Brazil, 2019); X, XI Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2019, 2020).

Автор являлся руководителем научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН № 13-5-НП-152 «Строение слабоупорядоченных углеродных веществ импактного метаморфизма», а также был исполнителем проекта РФФИ № 17-05-00516 «Минералогия апоугольных импактных алмазов и сопутствующих углеродных фаз» и проекта РНФ № 17-17-01080 «Импактные стекла в астроблемах: фундаментальные и прикладные аспекты».

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 6 глав и заключения, общим объемом 177 страниц. Работа иллюстрирована 48 рисунками, 9 таблицами, список литературы содержит 247 наименований.

Благодарности

Особую искреннюю благодарность за постоянную помощь и внимание, за организацию экспедиционных работ, помощь в опробовании каменного материала и выделении концентратов углеродных веществ, а также за ценные научно-методические рекомендации на всех этапах проведения исследования автор выражает д. г.-м. н. Т. Г. Шумиловой, а также д. ф.-м. н. профессору А. П. Петракову за научные консультации и помощь в проведении экспериментальных работ.

Автор выражает свою признательность руководству ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в лице директора И. Н. Бурцева за создание благоприятных условий при проведении исследований.

За обсуждение работы, критические замечания и ценные указания автор признателен акад. А. М. Асхабову, д. г.-м. н. В. И. Ракину, д. г.-м. н. Е. А. Голубеву, д. г.-м. н. С. К. Кузнецову, к. г.-м. н. И. Х. Шумилову, к. г.-м. н. В. П. Лютоеву, к. г.-м. н. В. А. Салдину.

Автор благодарен А. А. Велигжанину за содействие в проведении синхротронных исследований, Б. А. Кульницкому и И. А. Пережогину за помощь при исследованиях методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Автор признателен сотрудникам ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН С. И. Исаенко, С. Т. Неверову, С. С. Шевчуку, Б. А. Макееву, В. А. Радаеву, Е. М. Тропникову за оказанное содействие при выполнении аналитических работ; Е. В. Сусол за помощь при выделении концентратов углеродных веществ А. Е. Шмырову за техническое содействие при подготовке препаратов для экспериментальных работ.

Основное содержание работы

В первой главе рассмотрен механизм и условия образования импактных структур на поверхности Земли с преобразованием исходных

минералов в высокобарные модификации, играющие роль маркеров импактного события. Рассмотрены экспериментальные работы по воспроизведению условий ударного метаморфизма с последующим уточнением РТ-условий образования высокобарных минералов. Проанализирована опубликованная научная и фондовая литература по Карской импактной структуре и породам мишени.

Падение крупных космических тел на поверхность Земли приводит к образованию больших метеоритных кратеров (астроблем). Ударная волна создает огромный скачок давления и температуры, приводя к деформации, трансформации, плавлению и испарению вещества мишени [Melosh, 1989; French, 1998; French, Koeberl, 2010; Kenkmann et al., 2014]. В момент контакта «ударника» с поверхностью «мишени» возникают критические термобарические условия, давления могут достигать нескольких сотен ГПа, а температура до 30000 К [Langenhorst et al., 1994].

В связи с экстремальными условиями формирования астроблем исходные минералы в породах мишени претерпевают интенсивные изменения с образованием высокобарных минералов, которые широко рассмотрены в литературе [Аникина и др., 1971; Багин и др., 1976; Бацанов, 1970, 1976, 1996; Бацанов и др., 1986; Григорьева, 1981; и другие]. В настоящее время известны три основных механизма формирования импактных веществ, подтвержденные лабораторными экспериментами — кристаллизация из импактного расплава на стадии высокого давления, мартенситный фазовый переход и локальная диффузия [Курдюмов и др., 1984, 1995; Britton, 1990].

Особый интерес в процессах ударного метаморфизма вызывает преобразование углеродного вещества ввиду возможного образования импактных алмазов [Масайтис и др., 1972, 1998; Похиленко и др., 2012; Афанасьев, Похиленко, 2013; Елисеев и др., 2013; Afanasiev et al., 2019], имеющих ценные механические свойства — аномальную твердость и высокий коэффициент истирания, в связи с чем они рассматриваются в качестве ценного технического материала. Первые находки импактных алмазов принадлежат В.Л. Масайтису, обнаружившему необычные параморфозы по графиту в импактитах Попигайской астроблемы [Масайтис и др., 1972]. Позднее импактные алмазы были обнаружены повсеместно во многих астроблемах: Рис, Карская, Терновской и т.д. [Rost et al., 1978; Езерский, 1982; Gurov et al., 1995].

Воспроизведение импактного процесса в лабораторных условиях дает возможность моделирования механизма преобразования вещества природных объектов, подверженных интенсивному воздействию. В связи с этим описываются результаты экспериментального моделирования преобразования исходных пород в экстремальных условиях [Stoffler, Langenhorst, 1993; Боримчук и др., 1991; Корочанцев, 2004; Boustie, 2008; Langenhorst, Stoffler, 1994; Langenhorst, 2002; Langenhorst, Deutsch, 2012;

Бурдонский и др., 2013; Уляшев, Исаенко, 2018; Pittarello et al., 2019; Со рокин и др., 2020; Уляшев и др., 2020].

Во второй главе рассмотрены термодинамически стабильные и метастабильные фазы элементного углерода [Справочник. Алмаз, 1981; Вяткин и др., 1996; Neimann, 1997; Шумилова, 2003; Беленков и др., 2013], фазовые переходы в широком диапазоне давлений и температур. Представлена современная общепринятая фазовая диаграмма состояния углерода [Bundy et al., 1996].

В третьей главе приведена методика исследований, содержащая несколько последовательных этапов: 1) отбор образцов алмазоносных импактитов Карской астроблемы и пород мишени; 2) обогащение, выделение импактно-метаморфизованных углеродных частиц термохимическим способом; 3) минералогические исследования выделенных природных углеродных веществ широким комплексом аналитических методов; 4) проведение экспериментального моделирования для уточнения условий и механизма фазовой трансформации слабоупорядоченного углеродного вещества; 5) анализ высокоразрешающими методами исследования продуктов экспериментального моделирования; 6) сравнительные характеристики природных импактных УВ и экспериментальных продуктов.

Углеродные концентраты были извлечены в Лаборатории минералогии алмаза из импактитов и пород мишени методом термохимического извлечения микроалмазов. Технология позволяет обогащать микроалмазы размерами от первых микрометров и более и включает в себя комплексную многоступенчатую термохимическую обработку с применением кислотного разложения и щелочного сплавления, стандартная навеска для обогащения составляет 5 г исходной породы. Обогащенные частицы размерами порядка 50-100 мкм собирались с фильтров под оптическим бинокулярным микроскопом для дальнейших детальных исследований.

Изучение структурно-вещественного состояния импактно-метаморфизованных углеродных веществ проведено широким комплексом высокоразрешающих методов: малоугловое рассеяние и дифракция синхротронного излучения, сканирующая электронная микроскопия, микрондовый анализ, атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, Рамановская спектроскопия. Данными же методами изучались продукты экспериментального моделирования.

Экспериментальное моделирование импактного процесса проведено с помощью короткоимпульсного лазера ГОР-100М мощностью $6 \cdot 10^8$ Вт/см². В качестве материала мишени для экспериментальных работ использовались пластины размером около 1.5×1.5 см² из стеклоуглерода

СУ-2000. Стеклоуглерод (синтетический аналог шунгита) обладает упорядоченной структурой, достаточно высокой чистотой, содержание примесей <1% [Haris, 1997, 2004, 2005; Pesin, 2002]. Особенности структуры СУ позволяют отнести его к неграфитизируемому веществу [Jenkins, Kawamura, 1971; Shiraishi, 1984]. Для экспериментов был использован также каменный уголь (Воркутинский бассейн, разрез шахты Аяч-яга). Во избежание процессов окисления во время воздействия лазерного излучения образцы помещались в сосуд, заполненный инертной средой аргона. После облучения образцы подвергались комплексному детальному изучению.

По нашим оценкам во время экспериментального моделирования импактного процесса в области воздействия лазерного излучения температура достигала значения тройной точки и выше. Полуколичественные расчеты для идеального случая (без учета поглощения энергии лазером плазменным облаком) произведены по упрощенной формуле для импульсного режима [Григорьянц, 1987], характеризуемого малым временем воздействия:

$$T = \frac{2q}{k} \sqrt{\frac{\alpha\tau}{\pi}},$$

где I — плотность мощности, λ — коэффициент теплопроводности СУ, α — температуропроводность СУ, τ — время воздействия. Согласно проведенным нами расчетам, температура достигала свыше 14500 К, что значительно превышает температуру плавления углерода. Для преобразования твердого углерода в жидкое состояние требуется температура выше тройной точки ($4000 \text{ K} \leq T_{\text{тр}} \leq 5000 \text{ K}$) [Bandy et al., 1996; Асиновский и др., 2002; Savvatimskiy, 2009, 2015; Абрамов и др., 2006; Fortov et al., 2011, Chringhelli et al., 2005], которая варьирует в зависимости от условий эксперимента. Таким образом, исходя из проведенных расчетов СУ в зоне лазерного воздействия находился в жидком состоянии.

В процессе быстрого нагрева и импульсного расширения перегретого вещества возникает ударная волна в приповерхностной области. В работе [Mora, 1982] приведено упрощенное уравнение, которое позволяет количественно оценить пиковое давление при постоянной интенсивности лазера (I):

$$P = 1.3I^{7/9}\lambda^{-2/9}\mu^{-7/18}(Z\Lambda L)^{-1/9},$$

где $\mu = 2Z/A$; A — средний атомный вес компонентов плазмы; Z — средний заряд; Λ — кулоновский логарифм; λ — длина волны лазерного излучения; L — характерный размер фокального пятна. Согласно проведенным вычислениям, давление, создаваемое на поверхности стеклоуглерода в процессе проведенных экспериментов, могло достигать ~ 300 ГПа.

Таким образом, в результате проведенного экспериментального моделирования нами достигнуты экстремальные условия преобразования

вещества в приповерхностной области СУ — температура ~ 14500 К и давление ~ 300 ГПа, соответствующие области жидкого состояния углерода.

В главе четыре приведены основные характеристики импактно-метаморфизованного углеродного вещества Карской астроблемы, которые впервые в своих работах рассматривал В. А. Езерский. Он выделил новый тип УВ в последствии названного «тогоритом» и рассматривал его в качестве нового самостоятельного природного высокобарного углеродного полимера и предлагал отнести к новому минеральному виду [Езерский, 1982; Езерский, 1986]. В настоящее время с помощью широкого комплекса высокоразрешающих методов получены новые данные по импактно-метаморфизованному УВ Карской астроблемы, выделенному из ударно-метаморфизованных горных пород (зювитов) по сокращенной методике термохимического извлечения микроалмазов [Shumilova et al., 2018, 2020]. Концентрат термохимического разложения метаморфизованных горных пород Карской астроблемы представлен различными УВ: стеклоподобным углеродом, графитом, алмазом и карбинами.

Фазовый анализ. Основной компонентой исследованных концентратов является углерод (более 90 %), в составе минеральных примесей присутствуют SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , которые относятся к алюмосиликатной компоненте. По полученным данным можно предположить, что в ходе импактного процесса не происходит существенного перераспределения примесных элементов, которые содержатся в углеродном веществе продуктов высокобарного преобразования. При фазовой диагностике импактных углеродных веществ Карской астроблемы впервые применено *синхротронное излучение* в совокупности с двумерным высокочувствительным детектором.

Анализ данных дифракции синхротронного излучения концентратов показал, что основной компонентой импактно-метаморфизованного УВ является слабоупорядоченный углерод (рис. 1), в подчиненном количестве содержатся различные кристаллические углеродные модификации, а также некоторые пороодообразующие минералы (пирит, кварц). В остатках термохимического разложения удалось выявить аллотропы углерода — алмаз, графит, а также α и β карбин (таб. 1). Многообразие различных структурных типов углерода в малом объеме вещества импактитов указывает на неравновесные условия преобразования исходного углистого вещества.

Данные малоуглового рассеяния. Так же с применением синхротронного излучения проведены исследования концентратов слабоупорядоченного ударно-метаморфизованного и первичного УВ методом малоуглового рассеяния в комплексе с данными высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ).

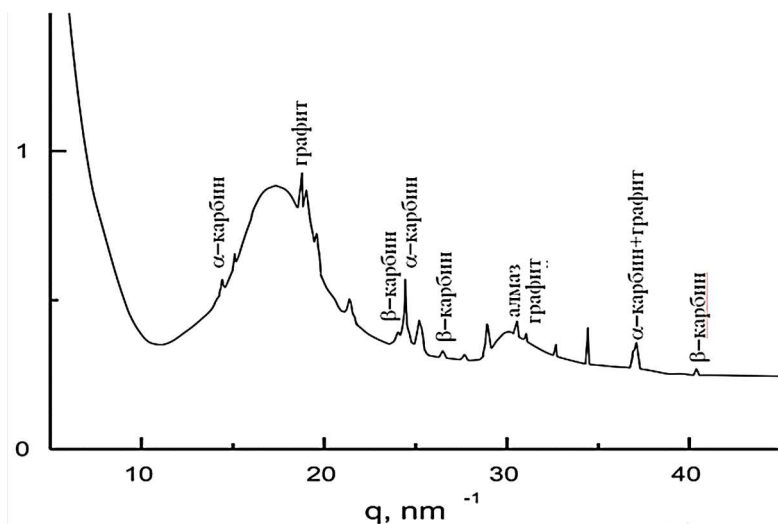


Рис. 1. Диффрактограмма концентрата ударно-метаморфизованного УВ Карской астроблемы на синхротронном излучении ($\lambda = 0.104$ нм)

При расчетах данных малоуглового рассеяния были учтены особенности исследуемых веществ, т. к. они являются слабоупорядоченными, то учитывался уровень тепловых флуктуаций плотности I_p [Василевская, Антропова, 2009]. На рис. 2, а представлены экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния излучения от модуля вектора рассеяния ударно-преобразованного и первичного УВ в двойных логарифмических координатах. В проведенных экспериментах рассеяние определяется неоднородностями с размерами в интервале R от 1 до 90 нм. При анализе

Таблица 1. Результаты дифракции синхротронного излучения концентрата УВ ударников Карской астроблемы (к рис. 2)

Фаза	d , нм	Δd , нм	Справочные данные* d , нм	hkl
Графит	0.335	0.005	0.340	002
	0.203	0.003	0.207	101
	0.169	0.002	0.168	004
Алмаз	0.208	0.003	0.205	111
	0.446	0.005	0.447	110
	0.257	0.003	0.258	300
α -карбин	0.169	0.002	0.169	410
	0.263	0.003	0.261	202
β -карбин	0.237	0.003	0.238	300
	0.154	0.002	0.155	410

*Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов

данных МУР применены разные подходы для определения структурных параметров — метод Кратки [Glatter, Kratky, 1982; Василевская, Антропова, 2009], метод Гинье [Свергун, Фейгин, 1986] и метод полидисперсных сфер в программе *SAXSFit*. Результаты расчетов размеров рассеивающих объектов приведены в таблице 2.

Характер кривых МУР и графики Кратки ударно-метаморфизованного УВ указывают на полидисперсность размеров рассеивающих объектов. Поэтому при интерпретации данных МУР использована модель логнормального распределения рассеивающих объектов, в которой удалось получить стабильное решение только для метаморфизованного УВ. На рис. 2 приведено логнормальное распределение полидисперсных сфер при помощи программы *SAXSFit* по размерам рассеивающих объектов для ударно-метаморфизованного УВ. Основной вклад в распределение вносят рассеивающие объекты в диапазонах радиусов (R) 2–6 нм с максимумом около 3.6 нм, что соответствует среднему размеру рассеивающих объектов ($2R$) 7.2 нм.

Величины рассеивающих объектов ударно-метаморфизованного УВ, полученные независимым анализом графиков Кратки и Гинье, а также функцией распределения полидисперсных сфер при помощи программы *SAXSFit*, близкие значения для малых объектов. Отсутствие резких перегибов (плавный спуск) на графике Гинье указывает на отсутствие дискретности в размерах полидисперсных рассеивающих объектов. При этом, может наблюдаться разброс (до 20%) размеров рассеивателей по методу Гинье с данными методов Кратки и функции распределения.

Определить характер рассеивающих объектов можно только с привлечением дополнительных высокоразрешающих методов. К методам,

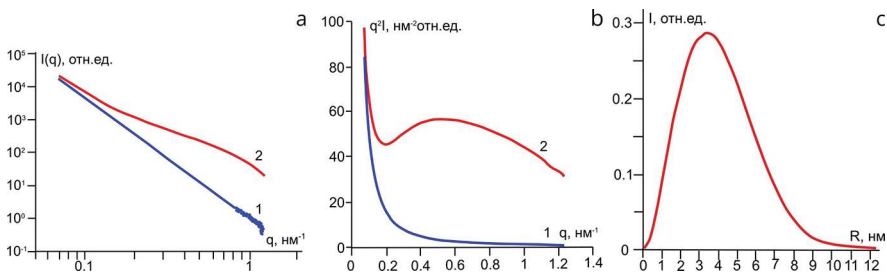


Рис. 2. Данные МУР синхротронного излучения: а — кривые малоуглового рассеяния синхротронного рентгеновского излучения в двойном логарифмическом масштабе в относительных единицах по оси ординат: 1 — первичное УВ; 2 — ударно-метаморфизованное УВ [Уляшев и др., 2018]; б — зависимости Кратки для образцов в относительных единицах по оси ординат: 1 — первичное УВ; 2 — метаморфизованное УВ [Уляшев и др., 2018]; в — логнормальное распределение рассеивающих объектов по размерам для образца метаморфизованного УВ [Уляшев и др., 2018]

Таблица 2. Геометрические параметры рассеивающих объектов в ударно-метаморфизованном УВ, определенные методами Гинье, Кратки и программой SAXSFit

Тип вещества	Размер рассеивателя по Гинье, 2R, нм	Размер рассеивателя по Кратки, 2R, нм	Размер рассеивателя по программе SAXSFit, 2R, нм
Ударно-метаморфизованное УВ	5.8	8.2	7.2

позволяющим наблюдать структурные элементы в нанометровом диапазоне разрешения, относятся такие как ВРПЭМ.

Судя по ВРПЭМ-изображениям, в основном объеме ударно-метаморфизованного УВ рассеивающими объектами с размерами около 4–8 нм являются пакеты графеновых слоев (рис. 3). При этом нельзя исключать вероятность того, что излучение может отражаться также от границы раздела структурированной и неструктурированной областей УВ. Размеры пачек составляют преимущественно около 4–8 нм, которые имеют близкие значения с рассчитанными нами размерами рассеивающих объектов по МУР (7.2 нм).

Применительно к ударно-метаморфизованному УВ использование модели логнормального распределения сфер по размерам для расчета параметров рассеивающих объектов позволило определить вклад агрегации в малоугловое рассеяние синхротронного излучения и установить характерный размер рассеивателей, который хорошо согласуется с

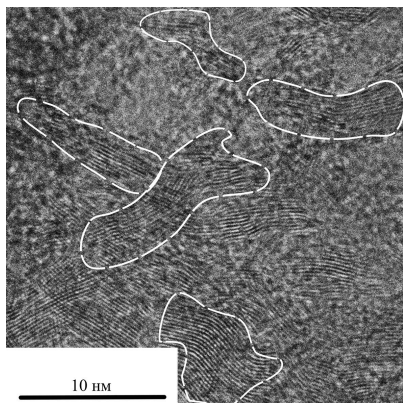


Рис. 3. Изображение ВРПЭМ образца ударно-метаморфизованного УВ. Выделены вероятные рассеивающие объекты — пакеты графеновых слоев

полученными данными ВРПЭМ и составляет около 7 нм. Применительно к первичному УВ наноструктурные особенности не выявляются, что, скорее всего, связано с отсутствием нанометровых рассеивающих объектов в диапазоне размеров, приемлемых для анализа с использованием МУР. На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что основная масса УВ осадочных пород при импактном метаморфизме претерпевает интенсивные преобразования с образованием характерных наноструктур.

Особенности полифазного агрегата. В ходе исследований нами были отобраны индивидуальные углеро-

дные зерна, соответствующие по идентификационным признакам «тогориту» [Езерский, 1982; Езерский, 1986]. При детальном изучении с помощью ПЭМ и электронной дифракции нами установлено, что данные зерна с необычными свойствами и структурой на самом деле представляют собой полифазные сращения стеклоподобного углерода, нанокристаллического алмаза и графита (рис. 4).

Стеклоподобный углерод является основной импактной углеродной модификацией Карской астроблемы, фазовое состояние было нами установлено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и ВРПЭМ. Проанализированные частицы стеклоуглерода в исследованном агрегате, представляют собой обломки с плавными очертаниями размерами от 1 до 10 мкм, без кристалломорфологических признаков, текстура обломков плотная (рис. 4, а). Фрагменты сложены глобулами размерами 70–100 нм, дифракционная картина отражает слабоупорядоченную структуру вещества.

При анализе снимков высокого разрешения (ВРПЭМ) нами обнаружено, что стеклоподобный углерод представлен несколькими типами наноструктур — многослойными графеноподобными изогнутыми лентами, луковичноподобными и полыми луковичноподобными образованиями (рис. 5). Обнаруженные полые луковичноподобные структуры (рис. 5, с) размерами от 15 до 30 нм по литературным данным [Предтеченский, 2013; Lian et al., 2008] образуются в процессе карбонизации аморфного углерода при температурах от 1000 до 3000 К, что хорошо согласуется с условиями импактного метаморфизма. Подобные полые луковичноподобные образования ранее не были обнаружены в природных импактных углеродных веществах.

Луковичноподобный углерод ранее уже был обнаружен в Попигайской астроблеме [Shumilova et al., 2014]. Данные структуры, получают в экспериментальных условиях [Blank et al., 2007; Zou et al., 2010], имеют

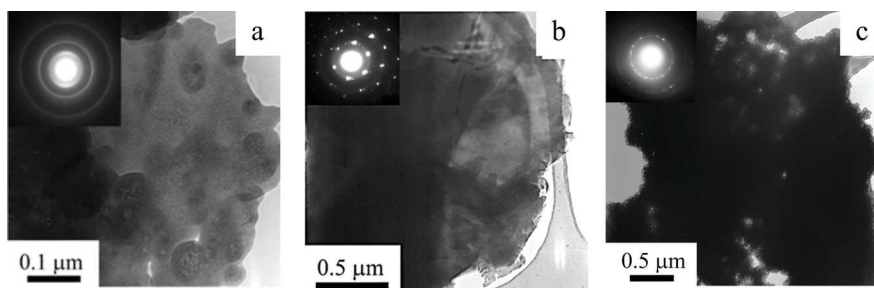


Рис. 4. Данные просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого поля и электронной дифракции (на врезках) фрагментов из одной полифазной частицы: а — стеклоподобный углерод; б — поликристаллический графит; с — нанокристаллический алмаз [Уляшев и др., 2018]

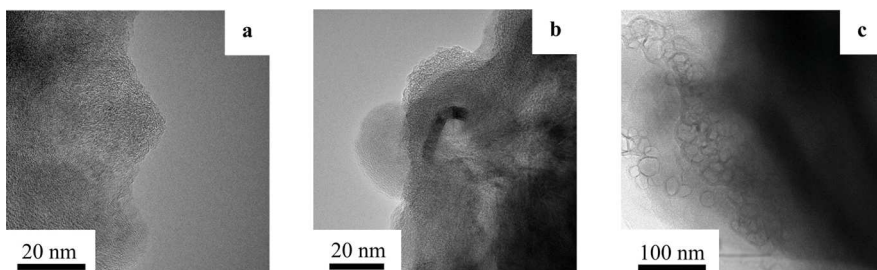


Рис. 5. Наноструктурные особенности стеклоподобного углерода, данные ВРПЭМ: а — графеноподобные ленты; б — луковичноподобные образования (onion-like carbon); с — полые луковичноподобные структуры (onion-like hollow carbon) [Уляшев и др., 2018]

размер 3–5 нм, обнаруженные в наших образцах структуры много больше. Увеличение размера луковичи и числа слоев его слагающих связано с ростом давления [Blank et al., 2007; Blank et al., 2005], при давлениях 55 ГПа образуются луковичи размерами 25 нм.

Графит в исследуемых образцах является новообразованным. Возможность преобразования слабоупорядоченного углерода в нанокристаллический графит была ранее показана экспериментально [Корочанцев, 2004; Мартиросян, 2014; Уляшев и др., 2015]. Графит в карских импактитах по данным ПЭМ представлен уплотненными поликристаллическими частицами неправильной формы, размеры которых составляют первые микрометры, на электронограммах имеется серия точечных рефлексов (рис. 4, б).

Исследованные фрагменты представлены плотноупакованными кристаллитами алмаза размером 2–5 нм, агрегаты которых имеют размеры около 70 нм и характеризуются неправильными очертаниями с «зубчатыми» краями (рис. 4, с). Данные высокого разрешения позволяют утверждать о наноструктурном строении алмазных агрегатов (рис. 6). Дифракционная картина такого алмаза представлена сильно уширенными кольцами, соответствующими алмазным рефлексам (рис. 4, с).

По данным высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии фрагмента полифазной частицы видна зона срастания стеклоподобного углерода и нанокристаллического алмаза (рис. 6).

Таким образом, в результате детальных исследований нами подтверждено, что углеродное вещество «тогорит», которое предполагалось считать новым самостоятельным природным высокобарным углеродным полимером в действительности является сложным полифазным агрегатом и представляет собой плотное срастание стеклоподобного углерода, алмаза и графита. Проанализированные пространственные взаимоотношения между стеклоподобным углеродом и алмазом на ато-

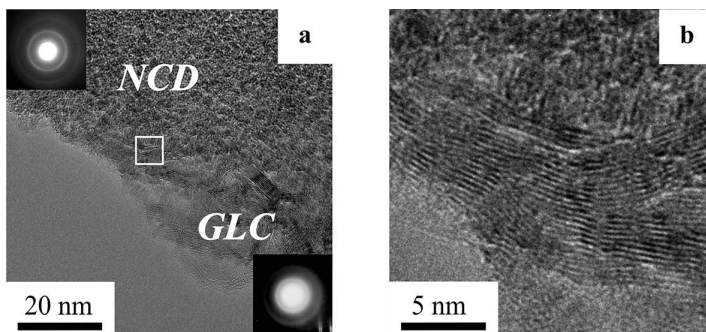


Рис. 6. Область срастания стеклоподобного углерода (GLC) и нанокристаллического алмаза (NCD): а — общий вид; б — увеличенный фрагмент

марном уровне разрешения, а также особенности строения стеклоподобного углерода позволили получить дополнительную информацию для объяснения механизма формирования алмаза из угольного вещества посредством двухэтапного преобразования путем пиролиза/карбонизации с последующей кристаллизацией при ограниченной (локальной) диффузии.

Выявлены структурные особенности импактно-метаморфизованного углеродного вещества, представляющие собой полые онионоподобные углеродные структуры ударного происхождения, свидетельствующие о высоких температурах и давлениях образования Карской астроблемы — $P \sim 55$ ГПа и $T \geq 2800$ К.

Полифазный характер природных импактных апоугольных углеродных агрегатов может быть обоснован первичной неоднородностью угольного субстрата или очень неравновесными P-T условиями импактного процесса с формированием разных углеродных фаз в локальном объеме.

В пятой главе представлены результаты исследований продуктов экспериментального моделирования. Интенсивное преобразование хорошо выявляется по данным СЭМ (рис. 7, а). Поверхность стеклоуглеродной пластины в зоне воздействия характеризуется интенсивным рельефом. Микрократеры имеют различные морфологические особенности: в одних наблюдается текстура с плавными очертаниями (рис. 7, б), в других — интенсивно-рельефная поверхность с чешуйчатой морфологией (рис. 7, д).

Особое внимание привлекает измененная область с плавными округлыми элементами рельефа, что может косвенно указывать на то, что вещество было в жидком состоянии. В непосредственной близости от данных областей с помощью СЭМ обнаружены поверхности, покрытые экви-

дистантно расположенными рельефными полосами с периодом $\delta = 0.66$ мкм (рис. 7, с). Близость δ к длине волны лазера (0.69 мкм) дает возможность идентифицировать данную систему полос как поверхность периодической структуры (ППС) [Башарин и др., 2009], которая образуется через локальное плавление в результате интерференции падающего излучения с последующим быстрым затвердением [Katsumata et al., 2014]. Подобные образования были зафиксированы ранее на поверхности пиролитического графита при его плавлении с помощью лазерного импульса [Агранат, 1997; Башарин и др., 2009].

В ходе спектроскопических исследований установлено, что исходный стеклоглерод и вещество в области ППС имеют существенно различные спектроскопические характеристики (рис. 8). Исходное вещество имеет типичный спектр стеклоглерода, в то время как измененное характеризуется существенным красным сдвигом G-полосы от 1598 см^{-1} до 1586 см^{-1} и уменьшением ее полуширины (FWHM) от 63 до 38 см^{-1} . Также для преобразованного вещества характерна большая интенсивность полос второго порядка, изменение отношений I_D/I_G и $I_{D'}/I_{2D}$ в сторону уменьшения (от 1.7 до 1.1 и от 14.1 до 1.5, соответствен-

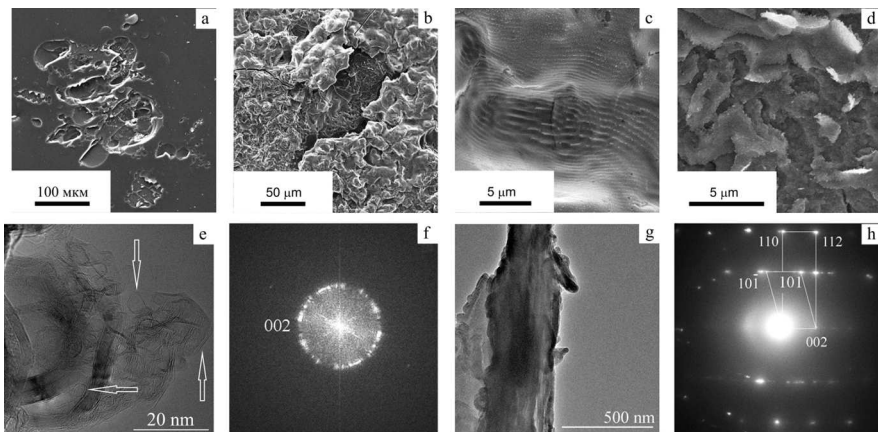


Рис. 7. Морфологические и структурные особенности области лазерного воздействия на стеклоглерод: а — общий вид области воздействия по данным СЭМ; б — текстура с плавными очертаниями и системой трещин; в — область с эквидистантно расположенными рельефными полосами; д — чешуйчатообразованная структура; е — фрагмент частицы вещества с ППС с четко различимыми одно- и двухслойными графеновыми образованиями по данным ВРПЭМ. Стрелками показаны одно- и двухслойные фулереноподобные структуры; ф — ФТТ-изображение рассматриваемой области (FFT — fast Fourier transformation); г — фрагмент частицы преобразованного вещества с чешуйчатой морфологией по данным ВРПЭМ; h — картина электронной дифракции преобразованного вещества [Уляшев и др., 2020]

но), что свидетельствует о локальном упорядочении стеклоуглерода в результате лазерного воздействия с образованием более упорядоченных трехмерных структур [Bleu, 2014].

Методом ВРПЭМ исследовано наноструктурное строение СУ в области образования ППС, его особенностями являются четко различимые одно- и двухслойные графеновые образования, некоторые из них образуют одно-, двухслойные полые структуры (рис. 7, е). Ранее в импактитах были обнаружены подобные структурные элементы [Уляшев и др., 2018б, Shumilova et al., 2014].

Измененное вещество с чешуйчатой морфологией по данным ВРПЭМ представлено поликристаллическими микрочастицами неправильной формы (рис. 7, g), имеющими на электронограммах серию точечных рефлексов (рис. 7, h). Данные электронной дифракции позволяют однозначно диагностировать частицы как поликристаллический графит с признаками слоистой текстуры. Обозначены две ориентировки графита, одновременно присутствующие в частице с осями зон [1–10] и [010].

Проведенное нами экспериментальное моделирование импактного процесса по слабоупорядоченному углеродному веществу с использованием короткоимпульсного лазерного воздействия позволило полу-

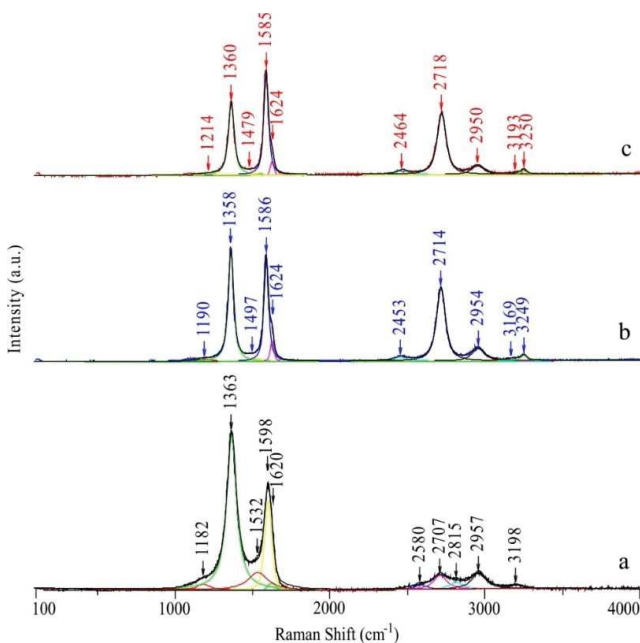


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния света: а – исходного стеклоуглерода; б – измененного вещества в области ППС; с – измененного вещества с чешуйчатой структурой [Уляшев и др., 2020]

чить базовую информацию для анализа преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества. Комплекс полученных данных о структурном состоянии, взаимоотношениях компонентов и морфологии областей воздействия указывает на образование структурированных углеродных нанокристаллитов путем солидификации углеродного расплава с его частичной кристаллизацией.

В шестой главе дается сравнительный анализ продуктов экспериментального моделирования с природными импактными углеродистыми веществами. Как указывалось выше, в результате экспериментального преобразования стеклоуглерода нами установлено его плавление с последующей полимеризацией и частичной кристаллизацией в графит. По данным рамановской спектроскопии углеродное ударное вещество Карской астроблемы и продукты экспериментов имеют схожие спектроскопические характеристики (табл. 3). В зарегистрированных КР-спектрах образцов отчетливо выделяются полосы первого и второго порядка, относящиеся к нанокристаллическому графиту с аналогичными характеристиками для природных и искусственных продуктов ударного воздействия. Наиболее интенсивным является первый порядок с полосами D- и G-, а также полосы D₂ и D₃. В области второго порядка наблюдаются их обертоны и комбинации полос: 2450–2500 см⁻¹ (D₄ + D), 2650–2700 см⁻¹ (2D), 2900–2950 см⁻¹ (D + G), 3180–3230 см⁻¹ (2D₂).

Основным критерием при сравнении использована ширина D- и G-полос [Wang et al., 1990], которая практически не зависит ни от длины волны возбуждающего лазерного излучения, ни от его мощности. Значения параметров FWHM импактного и экспериментально полученного

Таблица 3. Характеристика рамановских спектров природного и синтезированного импактного нанокристаллического графита

Полоса по (*)	Графит					
	Импактный ($\lambda=488$ нм)			Экспериментальный ($\lambda=515$ нм)		
	P, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Area, %	P, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Area, %
D	1357	52	11.3	1344	53	17.7
D3	1507	537	11.3	1514	298	16.9
G	1580	20	28.3	1571	29	20.3
D2	1621	14	1.5	1606	29	2.8
D4+D	2446	68	4.8	2445	117	3.8
2D	2728	68	22.7	2687	71	30.0
D+G	2947	156	6.2	2926	120	6.2
2D2	3244	21	14.0	3217	61	2.4

Примечания. P – положение полосы; FWHM – ширина полосы на полувысоте; Area – интегральная площадь полосы.

*полосы по Садезки и др. [Sadezky et al., 2005].

Таблица 4. Данные электронной дифракции
импактного нанополикристаллического графита

Интенсивность, %	Природный		Экспериментальный	
	d, нм	hkl	d, нм	hkl
60	0.335	002	0.335	002
100	0.210	100	0.209	100
80	0.123	110	0.122	110
60	0.115	112	0.115	112
60	0.102	202	0.104	202

нанокристаллического графита находятся в хорошем соответствии друг с другом (табл. 3).

Наиболее уверенно структурное соответствие сравниваемых веществ выявляется по данным электронной дифракции (таб. 4), указывающим на трехмерную структуру и аналогичные структурные параметры. Особенностью данных типов графитов является их нанополикристаллическое строение.

Сравнительный анализ структурно состояния импактного природного и экспериментального графита дает основание утверждать о схожих структурных характеристиках, что позволяет опосредованно на качественном уровне оценить условия образования импактных УВ Карской астроблемы по результатам экспериментального моделирования.

Заключение

Для выявления структурно-фазового состояния продуктов и особенностей механизмов преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества земной коры под воздействием импактных процессов проведены исследования углеродных веществ из импактитов Карской астроблемы, а также углеродных веществ полученных экспериментально. Импактные углеродные вещества изучены широким комплексом аналитических высокоразрешающих методов — синхротронное рентгеновское малоугловое рассеяние и дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния света, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, микронзондовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия. Благодаря комплексному подходу с включением экспериментального моделирования ударного процесса установлены особенности изменения слабоупорядоченного углеродного вещества в ходе импактного метаморфизма. Выявлен состав импактно-метаморфизованного УВ, а также структурные особенности взаимоотношений различных углеродных модификаций на наноуровне.

С применением малоуглового рассеяния синхротронного рентгеновского излучения в ударно-метаморфизованном УВ с использовани-

ем модели логнормального распределения сфер по размерам для расчета параметров рассеивающих объектов, удалось определить вклад агрегации, а также установить характерный размер рассеивателей, который хорошо согласуется с полученными данными ВРПЭМ и составляет около 7 нм.

Выявлено, что в изученных углеродных веществах Карской астроблемы основной компонентой является слабоупорядоченное стеклоподобное углеродное вещество, в существенно подчиненном количестве присутствуют кристаллические модификации — алмаз, графит, карбины.

Рассмотрены и проанализированы пространственные взаимоотношения между стеклоподобным углеродом и алмазным агрегатом на наноуровне в импактном УВ. Полифазный характер импактных УВ может быть, обоснован первичной неоднородностью угольного субстрата или очень неравновесными РТ-условиями импактного процесса с формированием разных аллотропных модификаций углерода в локальном объеме.

Выявленные луковичноподобные и полые луковичноподобные структуры свидетельствуют об условиях формирования стеклоподобного УВ импактного генезиса Карской астроблемы — $P \sim 55$ ГПа и $T \geq 2800$ К.

В ходе детальных исследований нами показано, что УВ типа А, названное В. А. Езерским «тогоритом» является не новым углеродным полимером, а представляет собой сложный полифазный агрегат, который состоит из стеклоподобного углерода, алмаза и графита.

Экспериментально установлено, что при экспериментальном моделировании импактного процесса происходит преобразование СУ — плавление и частичная кристаллизация углеродного расплава.

Полученные результаты имеют важное значение для исследования крупных природных импактных объектов, где воздействию может быть подвергнуто слабоупорядоченное углеродистое (углистое) вещество мишени, что может иметь более широкое распространение, чем считалось ранее. Полученные данные также представляют интерес с точки зрения изучения фазового состояния углерода в экстремальных условиях и возможности получения новых углеродных материалов.

Основные публикации по теме диссертации

Монографии

1. Петраков, А. П. Возможности малоугловых рентгеновских исследований кристаллических и аморфных объектов / А.П. Петраков, **В.В. Уляшев** // Научные основы синтеза минералов и новых материалов, разработки новых геотехнологий, геоматериаловедение, новые исследовательские средства и геоинформационные системы, нанотехнологические исследования / Ответственный редактор академик А.М. Асхабов. — Сыктывкар: Геопринт, 2012. — С. 142-148.

Статьи в журналах из перечня ВАК и международных баз цитирования

2. Голубев, Е. А. Пористость и структурные параметры шунгитов Карелии по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и микроскопии / Е. А. Голубев, **В. В. Уляшев**, А. А. Велигжанин // Кристаллография. — 2016. — Том 61. — №1. — С. 74-85.

3. Shumilova, T. G. Aftercoal diamonds: enigmatic type of impact diamonds / T. G. Shumilova, S. I. Isaenko, **V. V. Ulyashev**, V. A. Kazakov, B. A. Makeev // European Journal of Mineralogy. — 2018. — V. 30. — P. 61-76.

4. **Уляшев, В. В.** Наноструктурные особенности углеродных полифазных агрегатов апоугольных продуктах импактного метаморфизма / **В. В. Уляшев**, Т. Г. Шумилова, Б. А. Кульницкий, И. А. Пережогин, В. Д. Бланк // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. — 2018. — № 8. — С. 26-33.

5. Shumilova, T. G. Enigmatic glass-like carbon from the Alpine Foreland (Southeast Germany): Formation by a natural carbonization process / T. G. Shumilova, S. I. Isaenko, **V. V. Ulyashev**, B. A. Makeev, M. A. Rappenglück, A. A. Veligzhanin, K. Ernstson // Acta Geologica Sinica. — 2018. — V. 92, — N 6. — P. 2179-2200.

6. Shumilova, T. G. A new type of impact diamonds: diamond paramorphs after wood relics / T. G. Shumilova, **V. V. Ulyashev**, S. I. Isaenko // Meteoritics and Planetary Science. — 2018. — V. 53. — № 5. — P. 6090.

7. **Уляшев, В. В.** Исследование импактного углеродного вещества Карской астроблемы методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения / **В. В. Уляшев**, А. А. Велигжанин, Т. Г. Шумилова, Б. А. Кульницкий, И. А. Пережогин, В. Д. Бланк // Минералогия. — 2018. — № 4(4). — С. 41-48.

8. Shumilova, T. Varieties of Impactites and Impact Diamonds of the Kara Meteorite Crater (Pay-Khoy, Russia) / T. Shumilova, N. Maximenko, A. Zubov, N. Kovalchuk, **V. Ulyashev**, V. Kis // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. — 2019. — V. 362. — P. 012043.

9. **Уляшев, В. В.** Экспериментальное моделирование фазовых преобразований в слабоупорядоченном углеродном веществе при импактном воздействии / **В. В. Уляшев**, Т. Г. Шумилова, Б. А. Кульницкий, С. И. Исаенко, В. Д. Бланк // Минералогия. — 2020. — № 6(3). — С. 89-103.

10. Shumilova, T. G. Karite — diamond fossil: a new type of natural diamond / T. G. Shumilova, **V. V. Ulyashev**, V. A. Kazakov, S. I. Isaenko, E. A. Vasil'ev, S. A. Svetov, Y. Chazhengina, N. S. Kovalchuk // Geoscience Frontiers. — 2020. — V. 11. — Issue 4. — P. 1163-1174.

Статьи в прочих журналах

11. **Уляшев, В. В.** Особенности строения углеродных веществ Карской астроблемы по данным ПЭМ / В. В. Уляшев // Минералы: строение, свойства, методы исследования. — 2019. — № 10. — С. 247-248.

12. **Уляшев, В. В.** Импульсное лазерное воздействие как метод моделирования импактного процесса / В. В. Уляшев, Т. Г. Шумилова // Минералы: строение, свойства, методы исследования. — 2020. — № 11. — С. 284-286.

Тираж 100

Заказ 1177

Издательско-информационный отдел Института геологии Коми НЦ УрО РАН
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54.
Эл. почта: geoprint@geo.komisc.ru