

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Коми научный центр Уральского отделения
Российской академии наук»

Институт геологии
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

На правах рукописи



Уляшев Василий Вениаминович

ИМПАКТНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА
КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Специальность 25.00.05–минералогия, кристаллография

Научные руководители:
д.г.-м.н. Т.Г. Шумилова
д.ф.-м.н. А.П. Петраков

Сыктывкар
2021

Оглавление

Словарь терминов и сокращений.....	4
Введение.....	8
Глава 1. История изучения импактогенеза.....	16
1.1. Механизм и условия формирования астроблем.....	17
1.2. Высокобарные минералы импактитов.....	27
1.3. Экспериментальное моделирование импактных процессов.....	32
1.4. Карская импактная структура	39
Глава 2. Самородный углерод и его модификации.....	57
2.1. Аллотропные формы углерода.....	57
2.2. Диаграмма фазового состояния углерода	60
Глава 3. Методика исследований.....	65
3.1. Методика извлечения углеродных частиц из импактитов....	65
3.2. Экспериментальное моделирование.....	66
3.3. Методы исследования.....	77
Глава 4. Минералогия импактных углеродных веществ Карской астроблемы.....	85
4.1. Характеристики структурно-вещественного состава углеродных концентратов.....	86
4.2. Наноструктурные характеристики по данным малоуглового рассеяния.....	90
4.3. Детальная характеристика углеродных фаз концентратов.....	98
Глава 5. Характеристика продуктов экспериментального воздействия лазерным излучением.....	123
5.1. Моделирование импактного процесса по стеклоуглероду.....	123
5.2. Моделирование импактного процесса по угольному субстрату.....	135

Глава 6. Сравнительный анализ структурного состояния природных импактных и синтезированных углеродных веществ.....	141
Заключение	150
Список литературы.....	152

Словарь терминов и сокращений

Импактное событие – падение на поверхность Земли (а также др. планет или их спутников) космического тела, сопровождающееся значительными разрушениями или образованием импактного (метеоритного) кратера и др. с возмущениями окружающей среды на большом расстоянии от места удара [Геологический словарь..., 2010].

Астроблема (импактная структура) – импактный кратер, в поперечнике имеющий от одного до нескольких десятков и даже до >100 км, частично эродированный или захороненный под более молодыми осадками, зачастую утративший первоначальную морфологию. Астроблемы обычно не содержат остатков ударных тел, однако, в ряде случаев, можно выявить присутствие распыленного космического вещества этих тел [Геологический словарь..., 2010; Масайтис, 1980].

Импактит – разновидность импактной горной породы, полностью или частично (>10%) состоящей из закаленных либо в разной степени раскристаллизованных продуктов охлаждения импактных расплавов. Среди импактитов выделяют тагамиты и зювиты. Импактиты обычно включают в себя витро- и эпикласты (грано-, кристалло- и литокласты) с признаками ударного метаморфизма и термического преобразования [Геологический словарь..., 2010].

Ударный (импактный) метаморфизм – процесс образования горных пород и минералов, происходящий в динамических условиях при ударном сжатии и последующей разгрузке; является термодинамически необратимым процессом. Вследствие высоких давлений (5-50, реже до 100 ГПа) и температур (до 30000°C и выше) исходное вещество претерпевает уникальные фазовые и структурные изменения. Породы подвергаются брекчированию, плавлению, испарению. Породообразующие минералы обнаруживают различные микроскопические трансформации [Геологический словарь..., 2012].

Ударно-метаморфизованные породы – испытавшие ударный метаморфизм (иногда и ударное плавление в незначительной степени) осадочные, магматические и метаморфические горные породы, сохранившие текстурно-структурные признаки первичной породы [Геологический словарь..., 2011].

Зювит – литифицированная брекчия (обломочный импактит), состоящая более чем на 10% из различной величины частиц, обломков, бомб, лепешек полиминерального импактного стекла (витрокластов), смешанного в различных соотношениях с обломками и фрагментами различных горных пород (литокластов) и минералов (грано- и кристаллокластов), сцементированными тем же тонкораздробленным (до 0,1 мм) материалом, частично или полностью литифицированным и иногда вторично измененным. Зювиты возникают при выбросе из импактного кратера и последующем осаждении массы обломков, перемешанных с каплями и частицами распыленного импактного расплава [Геологический словарь..., 2010; Структуры и текстуры..., 1983; Масайтис и др., 1998].

Тагамиты – массивные, реже пористые и атакситовые импактные породы афанитового облика, застывшие из силикатного импактного расплава и состоящие из стекловатой либо в той или иной мере раскристаллизованной матрицы, включающей 10–15% (реже 30%) обломков пород и минералов, несущих признаки ударного метаморфизма и взаимодействия с расплавом [Геологический словарь..., 2010; Масайтис и др., 1998].

Стекло диаплектовое – изотропное вещество (стеклоподобная фаза кристаллических минеральных индивидов), возникшее при разрушении кристаллической решетки *без плавления* и сохранившее морфологию исходного кристалла (минеральных зерен), подвергшегося интенсивному ударному сжатию и последующей разгрузке. Не является результатом *ударного плавления* минерала, для которого необходимо более значительное сжатие. Отличается от *ударного стекла* отсутствием флюидальной структуры, газовых пузырьков, значительной плотностью и коэффициентом

двупреломления. Может подвергаться последующей раскристаллизации под действием высокой послееударной температуры [Геологический словарь..., 2010; Структуры и текстуры..., 1983].

Стекло импактное – продукт высшей стадии ударного метаморфизма; стекло, являющееся результатом *закалки* в той или иной мере гомогенизированного импактного расплава, появившегося за счет одной или нескольких горных пород; нередко пористое, шлако- или пемзовидное. Образует мелкие частицы, лапилли, бомбы, реже более крупные тела, нередко включает мелкие класты ударно-метаморфизованных минералов. Может быть девитрифицировано или преобразовано в агрегаты вторичных продуктов (сметиты, цеолиты, карбонаты и пр.) [Геологический словарь..., 2010; Структуры и текстуры..., 1983].

Витрокласты – основные составляющие зювитов; обломки и фрагменты импактных стекол [Масайтис и др., 1998].

Гранокласты – слагающие зювиты кластические зерна минералов.

Кристаллокласты – обломки кристаллов в составе различных осадочных, вулканических и других пород [Геологический словарь..., 2010].

Литокласты – основные составляющие зювитов; фрагменты, обломки осадочных горных пород.

Эпикласты – основные составляющие зювитов: лито-, грано- и кристаллокласты.

Стеклоподобный углерод – неграфитизируемый углерод, сочетающий в себе свойства стекла и керамики со свойствами графита, основными отличительными чертами которого являются высокая механическая прочность, стойкость к агрессивным средам и газонепроницаемость [Чеканова, Фиалков, 1971].

Алмазоподобный углерод – аморфный углерод с sp^3 -гибридизацией, проявляющий свойства алмаза, чаще применяется как напыление.

Нанокристаллический алмаз – наноструктурированное углеродное вещество, состоящее из упорядоченных наноразмерных обособлений

(кластеров) размерами от 2-5 нм до 20-40 нм с преимущественной sp^3 -гибридизацией внешних электронных облаков и аморфной матрицей..

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.

ВРПЭМ – высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия.

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

EELS – спектроскопия потерь энергии электронов.

КР – комбинационное рассеяние.

МУР – малоугловое рассеяние.

Введение

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. Многообразие углеродных веществ связано с тем, что атом углерода характеризуется разнообразием возможных состояний, учитывая 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 онионоподобные 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 Нганораяха.

За время полевых исследований было отобрано более 50 штучных образцов каменного материала импактитов (зювитов) и пород мишени (углеродистых алевролитов). Углеродные фазы были извлечены в Лаборатории минералогии алмаза ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН методом термохимического извлечения микроалмазов. Изучено 18 концентратов углеродистых веществ 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, в том числе 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 Международном минералогическом семинаре «Минералогические перспективы» (Сыктывкар, 2011); Международной конференции «Goldschmidt-2011» (Чешская Республика, 2011); XXII конференции молодых учёных, посвящённой памяти члена-корреспондента профессора К.О. Кратца (Апатиты, 2011); 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 материалов (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, 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.

Глава 1. История изучения астроблем, современное состояние

Термин астроблема («звездная рана» в переводе с греческого) предложил Р. Дитц для обозначения дочетвертичных (доплиоценовых) метеоритных кратеров на Земле, которые после своего возникновения были значительно преобразованы последующими процессами (преимущественно эрозией) и утратили морфологический облик кратеров. Диаметр астроблем составляет от 1 до 100 км и более. Астроблемы и залегающие в них породы обычно не содержат остатков метеоритов, однако, иногда можно выявить присутствие распыленного вещества этих тел [Шорт, 1968; Масайтис и др., 1979; Масайтис, 1980].

На сегодняшний день на территории России и сопредельных стран в пределах бывшего СССР обнаружено более 36 импактных кратеров (рис. 1.1). Карская кольцевая структура является одним из крупнейших импактных кратеров в России и мире с диаметром около 65 км, образовавшимся около 70 млн. лет назад при падении на Землю крупного космического тела [Масайтис, 1974; Маслов, 1977; Мащак, 1990; Селивановская и др., 1990; Nazarov et al., 1989, 1992; Юшкин, Лысюк, 2001]. Она располагается на северо-восточном склоне Пай-Хоя в 200 км к северу от г. Воркуты.

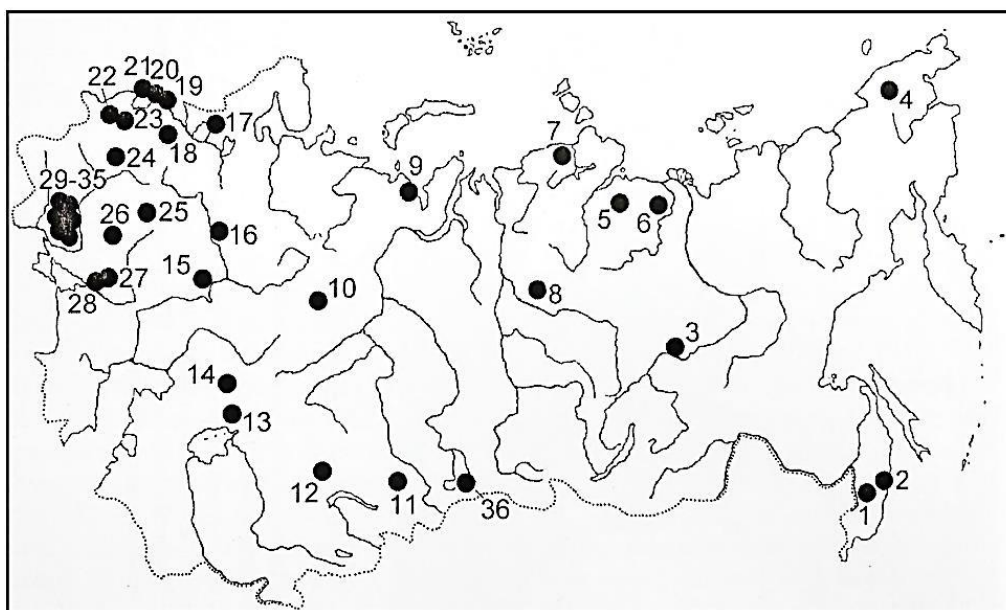


Рис. 1.1. Карта распространения импактных структур России и СНГ [Вишневикий, 2007].

1 – Сихотэ-Алиньская группа кратеров; 2 – Соболевский кратер; 3 – Мачинская группа кратеров; 4 – кратер Эльгыгытгын; 5 – Попигайская астроблема; 6 – астроблема Беенчиме; 7 – Чукчинский кратер; 8 – Логачинский кратер; 9 – Карский кратер; 10 – Рагозинская астроблема; 11 – кратер Бигач; 12 – кратер Шунак; 13 – кратер Жеманшин; 14 – астроблема Шийли; 15 – Карлинский кратер; 16 – Пучеж-Катунская астроблема; 17 – астроблема Янись-Ярви; 18 – Мишиногорский кратер; 19 – астроблема Неугрунд; 20 – астроблема Кярдла; 21 – группа кратеров Каали; 22 – астроблема Мизарай; 23 – астроблема Вяпрай; 24 – Логойский кратер; 25 – Калужский кратер; 26 – Курский кратер; 27 – Гусевский кратер; 28 – Каменский кратер; 29 – Болтышский кратер; 30 – Западный кратер; 31 – Оболонский кратер; 32 – Ротмистровский кратер; 33 – Терновская астроблема; 34 – Зеленогайский кратер; 35 – Ильинецкий кратер; 36 – Курайская астроблема.

1.1. Механизмы и условия образования астроблем

Импактные процессы играют огромную роль в эволюции Солнечной системы. Только на Земле на данный момент обнаружено около 190 метеоритных кратеров, это число продолжает постоянно увеличиваться. Предполагается, что сотни и даже тысячи ударных кратеров до настоящего времени остаются незамеченными из-за уничтожения их эрозией и плохой морфологической сохранностью [Kenkman et al., 2014].

Атмосфера Земли является мощным заградительным барьером, мелкие тела попросту сгорают или разрушаются, а более крупные теряют часть своей кинетической энергии, что приводит к менее интенсивному

столкновению [Шорт, 1968; Базилевский и др., 1983; French, 1998]. Наиболее крупные метеориты имеют все шансы прорваться через атмосферу, фактически не утратив собственной начальной кинетической энергии. Расчеты указывают на то, что некоторые тела размерами 10-20 метров имеют вероятность столкнуться с поверхностью Земли со скоростью 1-5 км/с. Этих условий достаточно для образования импактной структуры. В момент контакта «ударника» с поверхностью «мишени» возникают критические термобарические условия: давления могут достигать нескольких сотен ГПа, а температура до 30000 °С [Langenhorst et al., 1994]. Кратер формируется благодаря действию интенсивной ударной волны, которая возникает в точке соударения и радиально распространяется в породах мишени. Ударная волна представляет собой волну сжатия, которая в твердой среде вызывает высокие напряжения. Фронт ударной волны распространяется в среде со сверхзвуковой скоростью, причем перед ним вещество находится в покое, а за фронтом оно сжато и обладает массовой скоростью, вектор которой совпадает по направлению с направлением распространения фронта ударной волны [Мелощ, 1994]. Распространяясь по горным породам, ударная волна ослабевает, но давление в ней превосходит предел упругости горных пород (примерно или меньше 0,5 ГПа), которые испытывают в ней необратимые трансформации, не встречающиеся при обычных геологических процессах (рис. 1.2). Диапазон продолжительности деформации составляет от микросекунд (при ударной нагрузке) до нескольких минут, когда происходит объемное движение пластичных масс породы [Kenkman et al., 2014]. Высокие скорости деформации происходят во время шокового воздействия в ударной волне и имеют продолжительность менее 1 с даже для масштабного воздействия. Суммарный процесс образования кратера, в том числе гравитационно-индуцированного формирования центрального поднятия, обычно производится в течение нескольких десятков секунд до нескольких минут. Именно это течение приводит в движение массы пород мишени и ответственно за образование кратерной полости. Не менее важной в процессе

образования кратера является роль выбросов породы, под действием быстрого движения фронта деформации породы.

Испарившийся материал мишени и метеорита распространяется в виде султана паровых выбросов (рис. 1.3). Расплавный и обломочный материал из зоны выбросов движется по баллистическим траекториям, а часть под действием гравитации падает обратно. По умолчанию предполагается, что часть материала из зоны плавления будет выстилать дно транзитного кратера.

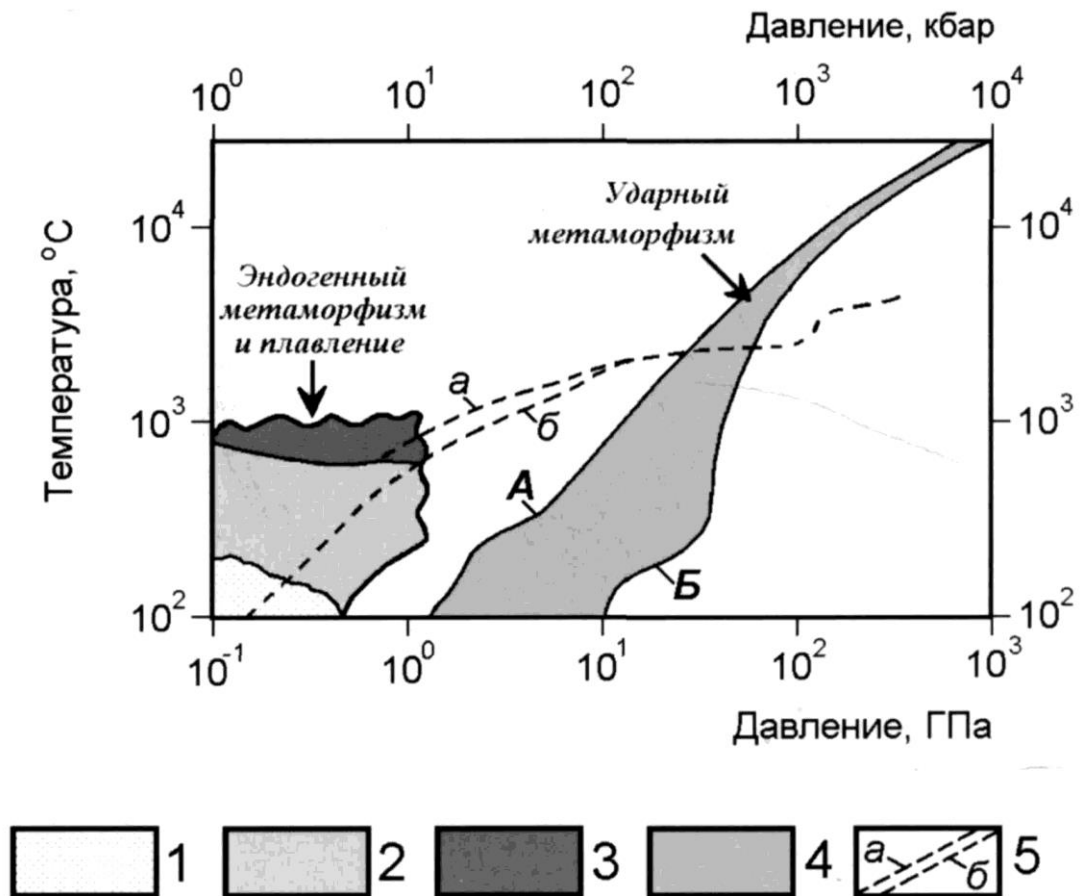


Рис. 1.2. P — T -параметры ударного метаморфизма в сравнении с параметрами эндогенного метаморфизма [Stoffler, Langenhorst, 1994].

Параметры эндогенного метаморфизма (1 — диагенезис; 2 — региональный метаморфизм; 3 — анатексис); 4 — параметры ударного метаморфизма A — P - T -кривая для песчаников, по данным [Ahrens, Gregson, 1964; Kieffer et al., 1976]; B — P - T -кривая для кварца и плотных кварцосодержащих пород по данным [Wackerle, 1962]); 5 — геотермы океанической (a) и континентальной (b) коры по [Anderson, 1981].

Хотя формирование кратера представляет собой непрерывный и очень быстрый процесс, его можно разделить на три последовательные этапа: I стадия контакта и сжатия, II – стадия экскавации и III этап – модификация кратера [Gault et al., 1968]. Все эти стадии частично перекрываются друг с другом и строго их разделить нельзя, но формально разбиение позволяет понять процесс формирования астроблемы (рис. 1.4).

Стадия контакта и сжатия

Первым и наиболее коротким из трех этапов образования кратера является стадия контакта и сжатия, которая происходит с момента взаимодействия метеорита с поверхностью планеты до тех пор, пока сжатие не прекратится. В момент соударения на стадии контакта и сжатия, кинетическая энергия ударника целиком переходит во внутреннюю энергию обоих тел. Результатом этого преобразования является генерация ударных волн, которые распространяются как на мишень, так и на ударник. Ударные волны характеризуются резким, почти скачкообразным изменением давления, температуры и плотности вещества мишени. Распространение ударной волны во внутренней среде мишени происходит с очень большой скоростью, чем упругая волна, вызывая тем самым движение среды мишени с необратимыми изменениями [Мелош, 1994]. За счет высокой энергии ударной волны и высокой температуры, возникает пластичное течение породы, а также изменение структуры окружающего вещества.

Интенсивные изменения горной породы плавление и испарение, структурные трансформации, брекчирование и дробление, позволяют однозначно идентифицировать импактный метоморфизм [Grieve, 1991]. Даже при условии, что кратеры морфологически деградированы в результате эрозии, так как нет других естественных геологических процессов, способные вызывать такие интенсивные изменения горной породы и минералов.

Амплитуда удара затухает с расстоянием, из-за геометрического расхождения ударной волны и потери энергии и, как правило, происходит

по степенной функции [Holsapple, 1987]. Степень затухания зависит от типа горной породы, например, в пористых породах величина ударной волны убывает быстрее, чем в более плотных структурах. За ударной волной, возникает волна разрежения, образованная отражением первой на свободной поверхности, происходит выброс сжатого материала за счет высокого давления. На этом заканчивается первый этап кратерного образования [Melosh, 1989].

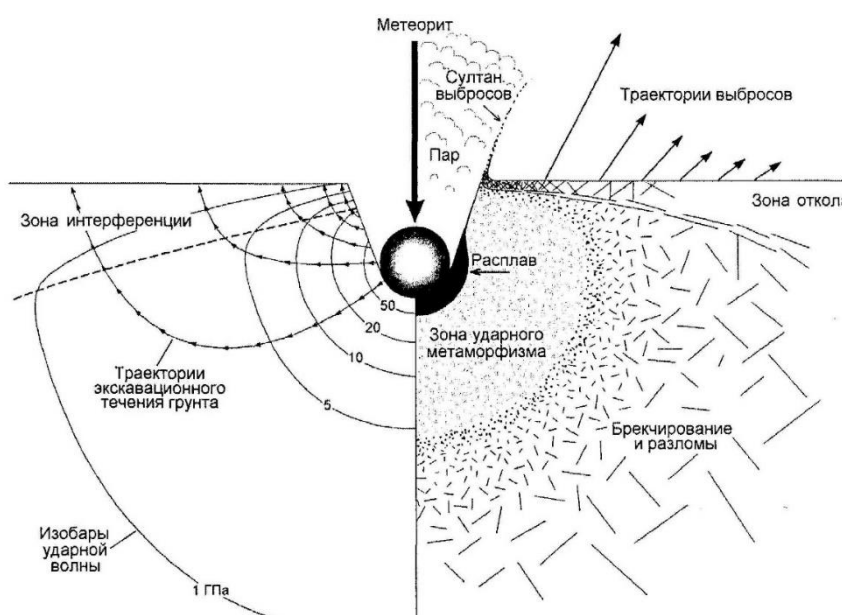


Рис. 1.3. Затухание ударной волны и течение возмущённого материала (слева), а также зоны ударного метаморфизма пород мишени (справа) вокруг внедрившегося метеорита [Вишневский, 2007].

Продолжительность стадии контакта и сжатия, т.е. период затухания ударной волны, зависит от диаметра метеорита, но он не превышает первых десятков секунд даже для самого крупного астероида (рис. 1.3) [Вишневский, 2007]. В зоне контакта наблюдается ускоренное затухание ударной волны. Распространение этой волны из точки удара создаёт в породах мишени концентрическую систему полусферических зон с затухающими эффектами ударного метаморфизма (испарение, плавление, ударный метаморфизм, брекчирование и разломы). В зоне контакта формируется область откола, из

которой с большими скоростями выбрасываются фрагменты слабо импактированных пород мишени, образуют растущий «султан выбросов».

Стадия экскавации

Сразу же после короткой стадии контакта и сжатия наступает более продолжительная стадия экскавации, в ходе которой в результате сложного взаимодействия между распространяющейся ударной волной и исходной поверхностью мишени начинается процесс раскрытия (вскрытия) кратера (рис 1.4) [Melosh, 1989; Grieve, 1991]. В момент завершения этапа контакта и сжатия ударник уже окружен полусферической ударной волной, которая быстро распространяется в породах мишени. Поскольку метеорит проникает в тело мишени на определенную глубину, то позволительно предположить, что центр полусферической ударной волны находится ниже первоначального уровня поверхности земли.

Ударная полусферическая волна в породе распространяется от места контакта, в этот момент породы мишени подвержены давлению и ускорению. Распространяясь в породе, ударная волна, отражается от верхней границы мишени вниз, это возникает волна разрежения. В приповерхностной области, где воздействие напряжений волн превышает механическую прочность породы мишени, выпускная волна сопровождается разрушением и дроблением горной породы (рис. 1.3). Этот процесс отражения также преобразует часть ударно-волновой энергии в кинетическую энергию породы, что придает ускорение для выгрузки наружу отдельных фрагментов, перемещающихся на высоких скоростях.

Сложные процессы движения горной породы наружу от точки удара, производят симметричный поток экскавационных выбросов вокруг центра развивающейся структуры. Точные направления потоков меняются в зависимости от местонахождения в горной породе. В верхних уровнях, материал мишени движется преимущественно вверх и наружу. На более низких уровнях, материал мишени движется преимущественно вниз и наружу. Эти движения быстро образуют чашеобразную депрессию

(переходной кратер или «транзитный кратер» по С.А. Вишневному) в горной породе [Maxwell,1977; Grieve et al., 1977; Melosh, 1989; Вишневикий, 2007].

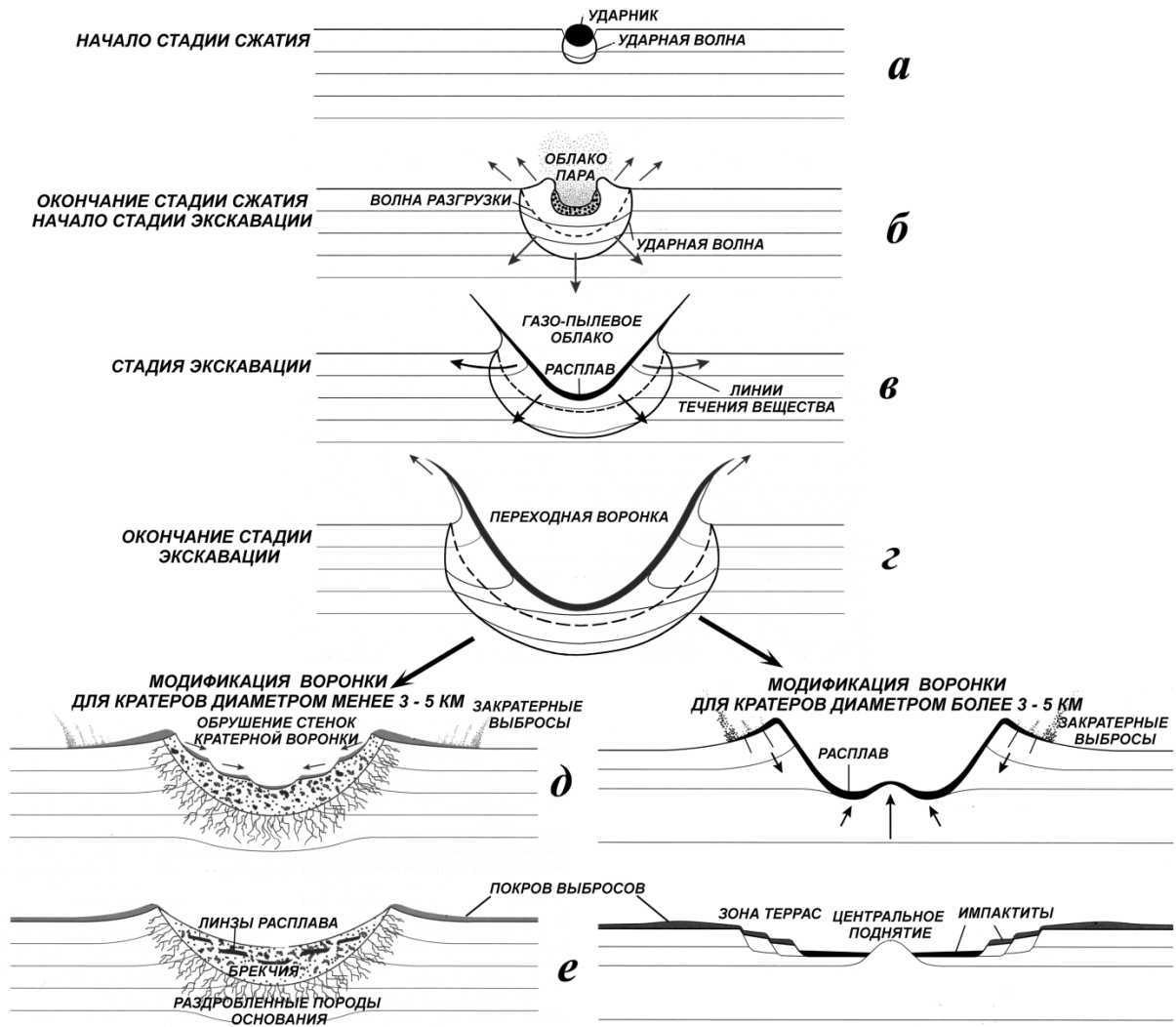


Рис. 1.4. Схема образования импактной структуры по Бадюкову.

Этапы: а) начальное проникновение ударника в мишень, сопровождающееся образованием сферической ударной волны, распространяющейся вниз; б) развитие полусферической кратерной воронки, ударная волна оторвалась от контактной зоны ударника и мишени и сопровождается с тыловой части догоняющей волной разгрузки, разгруженное вещество обладает остаточной скоростью и растекается в стороны и вверх; в) дальнейшее формирование кратерной переходной воронки, ударная волна затухает, днище кратера выстлано ударным расплавом, от кратера распространяется наружу сплошная завеса выбросов; г) окончание стадии экскавации, рост воронки прекращается; д-е) стадия модификации протекает по-разному для малых и больших кратеров. В малых кратерах происходит соскальзывание в глубокую воронку несвязного

материала стенок – ударного расплава и раздробленных пород. Перемешиваясь, они образуют импактную брекчию. Для переходных воронок большого диаметра начинает играть роль гравитация – из-за гравитационной неустойчивости происходит выпучивание вверх днища кратера с образованием центрального поднятия.

Транзитный кратер состоит из приблизительно равных зон – верхней и нижней. В пределах верхней зоны выбросов, скорость, передаваемая горной породе, может достигать нескольких километров в секунду, она достаточно высока, чтобы произвести экскавацию раздробленного материала и выбросить его за пределы конечного кратера [Grieve et al., 1977; Dence et al., 1977; Melosh, 1989]. Даже при значительных расстояниях от точки столкновения ударное давление и результирующая скорость выброса останутся достаточно высокими (> 100 м/с), этого достаточно, чтобы извлечь материал. По этой причине, диаметр окончательного кратера, как правило, в 20-30 раз больше, чем диаметр самого ударника.

На более глубоких уровнях разрушающий эффект от волны ниже, т.к. она становится разреженной. В результате трещиноватость менее выражена, скорости течения экскавационных перемещений ниже, потоки не ориентированы на извлечение материала за пределы кратера. Обе зоны в переходном кратере продолжают расширяться, что сопровождается подъемом приповерхностных пород с образованием кольцевого вала, пока расширяющиеся ударные волны и волны разряжения достаточно сильны, чтобы извлечь или переместить материал из растущей депрессии. Тем не менее, эти волны постоянно теряют свою энергию за счет деформации и извлечения горной породы, через которые они проходят. В конце концов, наступает момент, при котором ударная волна и разрежения больше не могут деформировать горную породу (выбрасывать и перемещать). В этот момент рост транзитного кратера прекращается и достигает своего максимального размера [French, 1998].

Стадия экскавации, немного продолжительнее, чем стадия контакта и сжатия. Если предположить, что поток вблизи поверхности экскавации имеет минимальную среднюю скорость 1 км/с, то кратер диаметром 200 км может быть образован менее чем за 2 мин. Более детальные расчеты [Melosh, 1989] показывают, что для образования Аризонского кратера потребовалось примерно 6 с, в то время как для образования теоретического кратера диаметром 200 км нужно всего около 90 с.

Концепция транзитного кратера была разработана из сравнения теоретических исследований [Melosh, 1989] и геологических исследований [Grieve et al., 1977; Dence et al., 1977]. Идеальный переходный кратер представляет собой депрессию в форме чаши с поднятым внешним валом, его форма примерно полусферическая, но на самом деле это параболоид вращения [Dence, 1973]. Его максимальная глубина достигает 1/3 от диаметра, эта величина остается постоянной для различно размерных кратеров [Maxwell, 1977].

Транзитный кратер является ключевым понятием в моделях кратерообразования. Предполагается, что все структуры воздействия, независимо от их окончательного размера или сложности их последующего развития, проходят через стадию переходного кратера. С помощью модели транзитного кратера определяются критические характеристики ударной структуры: его изначальный (до эрозии) диаметр и глубину, энергию удара, размер и скорость ударника, распределение ударного давления и ударных эффектов внутри кратера, количество расплавленного материала и объем выброшенного материала во время формирования кратера, количество структурных элементов кратера. Стадия экскавации заканчивается, и следующая начинается немедленно, этап модификации [French, 1998].

Стадия модификации

На этапе завершения экскавации, когда транзитный кратер достиг своего максимального размера, моментально начинается этап модификации. Ударная волна разряджения потеряла свою энергию, и ее воздействие уже не

играет никакой роли на дальнейшее формирование кратера. Теперь в формировании переходного кратера участвуют традиционные факторы, такие как сила тяжести и механика горных пород [French, 1998].

Непосредственно стадию модификации можно разделить на ранние и поздние подстадии. Ранняя подстадия имеет длительность от нескольких секунд (образование центрального и кольцевого поднятия) до не нескольких минут, часов и даже дней (обрушение склонов, течение потоков расплава). Поздняя – не имеет четко обозначенных границ и растягивается на геологическое время, процессы эрозии и осадконакопления, седиментация и т.д. [Мелощ, 1994].

Масштабные эффекты образования астроблем

Морфология и строение всех астроблем характеризуются целым рядом общих особенностей, по комплексу которых они отличаются от вулканических и других изометричных или кольцевых структур неимпактного происхождения.

Астроблемы хорошей сохранности, которые не испытали наложенной модификации под действием эрозионных, тектонических и осадочных процессов, представляют округлые депрессии рельефа — кратеры, окаймлённые валом. В строении вала выделяются цокольный ярус (деформированные и приподнятые породы основания кратера) и насыпной ярус (отложения выбросов из кратера). Днище депрессии всегда гипсометрически ниже, чем окружающая кратер поверхность. Также всегда кратер в той или иной мере заполнен отложениями выбросов, упавшими обратно в его воронку, и продуктами центробежного турбулентного течения; к ним добавляются оползни и материал, обрушенный со стенок кратера. Толща этих выбросов, оползней и обрушенного материала образует комплекс *аллогенных (или аллохтонных) импактитов*. Под аллогенными импактитами и покровом более позднего осадочного заполнения воронки находится истинное дно кратера. Соответственно, относительно гребня окружающего вала можно выделить видимую и истинную глубину кратера.

В обрамлении вокруг кратера всегда образуется покров выбросов. Среди этих выбросов выделяются ближние отложения, которые находятся в непосредственной близости от воронки, и дальние отложения. Последние характерны для астроблем большого масштаба и могут иметь значительное распространение, вплоть до регионального и даже глобального. В качестве примеров можно привести региональное поле рассеяния тектитов-молдавитов, наблюдаемое вокруг кратера Рис [O'Keefe, 1976] и глобальные импактокластические горизонты, связанные с Чикскулубским и Попигайским импактными событиями [Montanari, Koeberl, 2000].

1.2. Высокобарные минералы импактитов

Горные породы интенсивно преобразуются при больших ударных нагрузках. Динамические ударные волны, являющиеся причиной ультравысоких давлений и температур, приводят к деформации, трансформации, плавлению и испарению вещества мишени [Масайтис и др., 1979; Рябенко и др., 1982; Melosh, 1989]. Известно, что при импактном метаморфизме основополагающим фактором изменения структуры минералов является давление, а уже затем резкий скачок температуры. На фронте ударной волны происходят сдвиговые деформации, затем за ней возникает область разрежения. Именно в этой области происходят основные структурно-фазовые изменения за счет быстрого роста температуры и импульсно-затухающих ударных волн. Практически одновременно протекают процессы: нагрева, плавления, кипения и испарения исходного вещества. В этот промежуток времени происходит разрушение молекулярной и атомной структуры, а с постепенным понижением температуры происходит конденсация и консолидация новых структурно-фазовых элементов [Melosh, 1989; French, 1998; French, Koeberl, 2010; Kenkmann et al., 2014]. Преобразование плотных метаморфических пород изучено весьма детально, они несут явные следы ультравысокобарных изменений, включая образование высокобарных минералов [Chao et al., 1962; Stoffler, Langenhorst,

1994; Wackerle, 1962; Stoffler, 1971; Масайтис и др., 1979; Масайтис и др., 1998], в том числе образование высокобарных минералов – коэсита и стишовита [Масайтис и др., 1979; Соболев, 2006]. Они являются своеобразным маркером характеризующие импактные структуры. Данные виды минералов ни разу не были зафиксированы в иных не импактных горных породах. В основном даже в самих астроблемах эти минералы образуют небольшие концентрации, которые распределены в импактитах очень неравномерно, что связано в первую очередь с разными условиями и механизмами их образования.

На данный момент известно, что в астроблемах высокобарные полиморфные модификации имеют пять минералов. Наиболее распространёнными являются полиморфы кварца (SiO_2): коэсит (моноклинный) и стишовит (тетрагональный), затем модификации углерода: алмаз (кубический) и лонсдейлит (гексагональный) [Вальтер и др., 1992; Вишнеvский и др., 1997; Масайтис и др., 1998]. Также в импактитах обнаружены полиморфные минералы лунного реголита (пироксена и оливина): MgSiO_3 - меджорит (кубический) [Badyukov, 1985] и Mg_2SiO_4 - рингвудит (кубический) [Diaz-Martinez et al., 2001; Глазовская, Трубкин, 2005], а также циркона: ZrSiO_4 - рейдит (тетрагональный) [Wittmann et al., 2006, Osinski, Pierazzo, 2012].

1.2.1. Механизмы формирования высокобарных минералов

Механизмы образования новых высокобарных минералов активно рассматривается в литературе [Аникина и др., 1971; Багин и др., 1976; Бацанов, 1970, 1976, 1996; Бацанов и др., 1986; Григорьева, 1981; и другие] и в настоящее время известны три основных механизма их формирования. Все они были предложены на основе подтверждённых лабораторных экспериментов – кристаллизация из импактного расплава на стадии высокого давления, мартенситный фазовый переход и миграционный фазовый переход на твердофазной стадии. За счет скоротечности импактного процесса механизмы преобразования нельзя разделить во времени, при этом сначала

происходит преобразование вещества на твердофазовом уровне, а затем при образовании расплава при высоком давлении происходит кристаллизация высокобарных фаз. На степень преобразования каждого минерала влияет уровень воздействия на него ударных волн, что определяется величиной нагрузки и сложностью состава минерала, а также ориентировкой кристаллической решетки минерала к фронту ударной волны.

Мартенситный переход — это твердофазная трансформация кристаллической решетки одного минерала в иную (высокобарную) модификацию, которая происходит за счет сверхбыстрого преобразования кристаллической решетки в связи с единовременной миграцией многих атомов на короткие расстояния [Фельдман и др., 2007]. Мартенситный фазовый переход описан как в природных импактитах так и в продуктах экспериментов при образовании высокобарных минералов (стишовита, лонсдейлита, алмаза и ридита) [Масайтис и др. 1976; Альтшулер, 1978; Фельдман и др., 2007; Вишнеvский, 2007].

Помимо мартенситного перехода в породах импактных структур экспериментально был описан миграционный фазовый переход в работах Е.А. Козлова [Козлов и др. 2003; Козлов и др., 2005; Козлов, Сазонова, 2012]. Данный процесс заключается в миграции элементов кристаллических решеток без плавления в твердофазном состоянии. Первые данные были получены экспериментальным путем в сферически сходящихся ударных волнах, где на фронте ударной волны пиковые значения давления могли достигать 300-350 ГПа, а температура – 12000 К. В экспериментах были получены высокбарные модификации оливина – рингвудит по биотиту, амфиболу и гранату как результат миграционных фазовых изменений [Глазовская, Щербаков, 2018; Козлов, Сазонова, 2012]. По предположению авторов во время миграционных процессов происходит «ударно-термическое разложение минералов» с сохранением первичной формы минерала [Фельдман и др., 2001; Глазовская, Щербаков, 2018]. В миграционном механизме основную роль играет давление, оно является основным

показателем для преобразования того или иного минерала, зависит от типа кристаллической решетки. Для преобразования биотита требуется давление около 15-20 ГПа, а уже для амфибола этот показатель составляет 35-40 ГПа [Фельдман и др., 2001].

Основным механизмом образования высокобарных минералов является кристаллизация из импактного расплава, когда при действии ударной волны вещество частично или полностью плавится. Затем при разгрузке происходит сверхбыстрая частичная или полная кристаллизация импактного расплава [Вишнеvский и др., 1997; Масайтис и др., 1998; Фельдман и др., 2007]. Данный механизм описан для основных высокобарических минералов: стишовит, алмаз, меджорит и ридит, как в природе, так и в условиях лабораторных экспериментов [Osinski and Pierazzo, 2012; Козлов, Сазонова, 2012; Глазовская, Щербаков, 2018;].

1.2.2. Высокобарные минералы системы углерода.

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].

Существует множество работ, посвященных механизму их образования в импактных структурах [Melosh, 1989; Масайтис и др., 1979; Вишнеvский, 2007; Масайтис и др., 1998; Масайтис и др., 1972; Вишнеvский и др., 1997; Langenhorst, Deutsch, 1998; Kvasnytsya, 2018 и др.]. Формирование

высокобарных модификаций углерода из первичного вещества может происходить всеми тремя механизмами [Фельдман и др., 2007], но на основе детальных исследований природных продуктов импактного метаморфизма и экспериментальных исследований принято считать, что импактные алмазы являются результатом твердофазной трансформации графита (по бездиффузионному механизму) при давлениях более 30 ГПа [Курдюмов и др., 2012] процесс трансформации очень скоротечен 10^{-7} с. Миграционный фазовый переход больше характерен для импактного метаморфизма слабоупорядоченного углеродного вещества, а его длительность достигает до 10^{-5} с [Фельдман и др., 2007; Даниленко, 2003].

Однако в процессе импактного метаморфизма воздействию и изменению может подвергаться не только графит, но и слабоупорядоченное углеродное вещество осадочных пород [в т.ч. угли, углистое, углефицированное и рассеянное органическое вещество], что было установлено в связи с импактитами Карской астроблемы [Езерский, 1982, 1986]. На данный момент известны лишь две астроблемы – Карская и Усть-Карская (Пай-Хой, Россия), в которых были выявлены апоугольные алмазы, активно изучавшиеся в 80-х годах двадцатого века [Езерский, 1982, 1986]. Детальные исследования апоугольной разновидности алмазов и сопутствующей углеродной минерализации на современном уровне аналитических исследований были возобновлены только в последние годы [Shumilova et al., 2018, 2019a, 2019b, 2019c, Уляшев и др., 2018a, 2018b]. При этом механизмы преобразования угля в ходе импактного воздействия и особенности формирования алмаза из слабоупорядоченных углеродистых веществ на данный момент остаются не до конца ясными. Имеющиеся экспериментальные работы показывают, что давления для преобразования слабо упорядоченного углерода до структуры алмаза ударным путем, должны превышать 60 ГПа [Боримчук и др., 1991; Корочанцев, 2004, Мартиросян, 2014], что существенно выше, чем требующееся для трансформации графита в алмаз. В то же время в статических условиях

наноразмерный поликристаллический алмаз был получен путем обработки шунгита при высоких P–T условиях (15 ГПа и 1900 К) [Афанасьев и др., 2020].

Размеры импактных алмазных зерен варьируются в пределах от нескольких микрометров до полмиллиметра, но встречаются индивиды размерами до 10 мм [Вишневский, 2007]. Размеры алмазных зерен в изучаемой нами Карской астроблеме также не велики: от первых десятков микрометров до нескольких сотен микрометров [Shumilova et al., 2018; Shumilova et al., 2020].

Помимо импактных алмазов в земных астроблемах (кратер Рис, Германия) обнаружен специфический полиморф углерода с карбиновой структурой (Глава 2) – чаоит [El Goresy and Donnay, 1968]. Однозначного мнения о структуре чаоита нет, вероятнее всего он представляет собой смесь α - и β -карбина или сложную структуру с чередованием полиинового и поликумеленового типов связи [Шумилова, 2003]. Чаоит удалось синтезировать как при высоком давлении, так и в вакууме [Ман и др., 1990].

1.3. Экспериментальное моделирование ударных процессов

Воспроизведение импактного процесса в лабораторных условиях дает возможность моделирования механизма преобразования вещества природных объектов, подверженных интенсивному воздействию. Эксперименты по ударному сжатию в условиях лаборатории, как правило, производятся путем механического импульса [Stoffler, Langenhorst, 1993], а также посредством ударных процессов с использованием в качестве стартовых материалов взрывчатых веществ [Боримчук и др., 1991; Корочанцев, 2004]. В то же время природные импактные процессы на микроуровне могут быть смоделированы при помощи локального лазерного воздействия на поверхность исследуемого вещества. Подобные эксперименты широко применяются в зарубежной практике и не только [Boustie, 2008; Langenhorst, Stoffler, 1994; Langenhorst, 2002; Langenhorst,

Deutsch, 2012; Бурдонский и др., 2013; Уляшев, Исаенко, 2018; Pittarello et al., 2019; Сорокин и др., 2020; Уляшев и др., 2020], особенно активно в последние годы.

Высокоскоростное столкновение снаряда с образцом мишени.

Высокоскоростное деформирование твердых тел при высокоэнергетическом воздействии представляет значительный научный и технический интерес в связи с образованием не только импактных структур, но и с появлением новых материалов и совершенствованием конструктивно-компоновочных схем современной техники, испытывающей ударные и взрывные нагрузки (спутники, ракетоносители) [Колпаков, 2012].

В связи с поставленными задачами встает вопрос о получении не только расчетных, но и экспериментальных данных. Для этого изготавливают специальные установки (ускорители), в которых удается достигать первой космической скорости (7 км/с), что является необходимым условием при детальном моделировании ударных процессов в безатмосферной среде (рис. 1.5). Данные установки позволяют изучить не только структурно-фазовые изменения исходных горных пород и минералов, но и процессы кратерообразования в зависимости от типа пород, пористости и водонасыщения [Stöffler, Langenhorst, 1993; Poelchau et al., 2012].

Как говорилось выше, данный тип экспериментов чрезвычайно нагляден как с точки зрения кратерообразования и условий его формирования, так и со стороны метаморфизма горных пород. Так, в работе коллектива авторов [Poelchau et al., 2012] была проведена серия ударных экспериментов по двум типам пород: сухому пористому песчанику и водонасыщенному, на основе экспериментальных данных рассчитаны пиковые давления, достигающие 85 ГПа, для различных пород мишеней. Благодаря чему были сделаны фундаментальные выводы о влиянии физических параметров ударника по отношению к мишени: 1. увеличение пористости мишени приводит к экспоненциальному уменьшению объем кратера в независимости от типа ударника; 2. насыщение пористого

песчаника водой до 90 % приводит к более масштабным объемам потерь вещества, как при плотных породах; 3. выяснена зависимость объема кратера от размера ударника, а также эффективность его образования. Крупные снаряды создают более мощные ударные импульсы, увеличивающие количество импактированного кратерного материала. Таким образом, при ударных процессах основную роль играет не скорость ударника, а его размер (диаметр) [Poelchau et al., 2012].

Ранее на подобной установке [Stoffler, Langenhorst, 1993] был проведен ряд экспериментов по ударному воздействию на кварц, для уточнения продуктов импактного метаморфизма и P-T-условий их преобразования. Результаты, полученные в динамических условиях, оказались очень интересными и резко отличались от данных статического нагружения кварца, приведенных в справочнике [Минералы, 1974]. Так в статистических экспериментах коэсит возникает при давлении ≥ 2 ГПа, и процесс сильно зависит от температуры, а стишовит образуется при более высоких давлениях ~ 10 ГПа и температуре 2300 К [Стишов, Попова, 1961]. Эксперименты по динамическому нагружению показали, что переход кварц-коэсит происходит при давлении 30-60 ГПа, а превращение кварц-стишовит лежит в диапазоне 10-45 ГПа [Stoffler, 1972; Stoffler, Langenhorst, 1993].

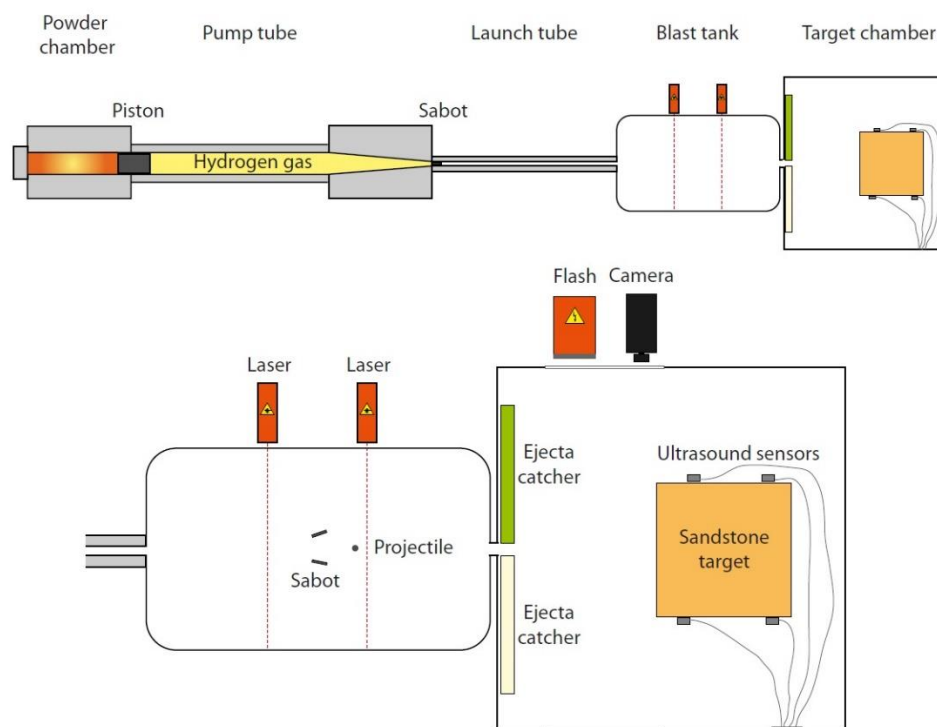


Рис. 1.5. Схема экспериментальной установки: двухступенчатая газовая пушка (вверху) и экспериментально-вычислительный модуль (внизу), вид сверху [Poelchau et al., 2012]

Динамические экспериментальные работы позволяют более точно рассчитать параметры метаморфизма горной породы и минералов, а также определить условия кратерообразования.

Ударные эксперименты в замкнутой ампуле с взрывчатым веществом, основаны на эффекте конически сходящейся ударной волны. Устройство – это стальная ампула, представляющая собой длинный полый усеченный конус с образцом внутри, окруженной литым зарядом взрывчатого вещества. Взрыв заряда приводит к последовательному сжатию ампулы газообразными продуктами взрыва. В результате чего происходит сложное взаимодействие входящей и отраженной ударной волны в центральной части ампулы. В данном месте формируется волна трехударной конфигурации с дискообразным фронтом крайне высокого давления, который называют “маховским диском”. Этот фронт распространяется вдоль оси ампулы со скоростью детонации взрывчатого вещества до 10 км/с, в результате чего образец испытывает одномоментное взаимодействие

высоких давлений и температур. В работе Корочанцев А.В. [Корочанцев, 2004] главной особенностью образца асфальтита, полученного в данном эксперименте, является крайняя структурная неоднородность. В верхней части ампулы, извлеченный материал, представляет собой вещество, которое образовалось из асфальтита при давлении 63,4 ГПа. В средней и нижней части ампулы, в зонах с наибольшим показателем давления и температур, произошла значительная потеря алифатической составляющей органического вещества. В работах этого же автора [Корочанцев, 2004] эксперимент с конически сходящейся ударной волной на смесь исходного вещества с камаситом привел к образованию частично упорядоченного графита.

Наконец, углеродистое вещество, полученное в эксперименте, воздействовавшей на асфальтит-камаситовую смесь, почти полностью состоит из ароматических слоев и представляет собой поликристаллический, частично упорядоченный графит, в котором межслоевое расстояние (d_{002}) варьирует от 3,37 до 3,42 Å, а L_c - от 50 до 140 Å [Корочанцев, 2004]. Таким образом проведенные эксперименты ударного сжатия позволили проследить влияние давления и температуры на эволюцию органического вещества при импактном метаморфизме.

Ранее данный метод был применен в ВНИИТФ (Челябинск) Волковым, Даниленко и Елиным для получения искусственных алмазов [Даниленко, 2004]. Исходный графит помещался в специальную толстостенную ампулу (сферическую или цилиндрическую), а необходимые давления и температуры достигались с помощью взрыва, но выход алмазов был низким. Количественно увеличить показатель выхода алмазов удалось с применением металл охладителя до 20 %, а затем и до 80% [Даниленко, 2004].

Однако у этого метода есть существенный отрицательный момент, ампулы являются одноразовыми. Дальнейшее развитие в получении синтетических алмазов с помощью взрывных технологий без использования ампул и с увеличенным выходом является подрыв заряда вместе с углеродсодержащими веществами во взрывной камере [Мальков, 1991;

Даниленко, 2004]. Исследования по данному направлению велись в ВНИИТФ и Институте химической физики АН СССР (Черноголовка). В ВНИИТФ графит помещался непосредственно в цилиндрический заряд из сплава тринитротолуол/гексоген, а для подавления графитизации (для охлаждения) заряд окружался водяной оболочкой. Первый же опыт дал резкое увеличение выхода алмаза [Даниленко, 2004].

Детонационный синтез алмазов получил широкое распространение в промышленности. На данный момент существуют три основных способа синтеза, различаемые по типу охладителя: синтез в газовой среде, выход алмазов от 20 до 40 %; синтез в водной среде, выход до 70%, а также синтез с ледяным охлаждением, результат достигает до 95% [Даниленко, 2004;]. Объемы камер для синтеза тоже разнообразны и имеют широкий размерный ряд от 2 до 100 м³ [Даниленко, 2004, 2005; Витязь, 2004; Долматов, 2007].

Короткоимпульсное лазерное воздействие.

Лазерная обработка относится к локальным методам термического воздействия с помощью высококонцентрированных источников нагрева. При воздействии короткоимпульсного лазерного излучения на поверхности вещества создаются сверхвысокие температуры (порядка нескольких десятков тысяч К) за счет большой плотности энергии излучения $\geq 10^8$ Вт/см² и кратковременного воздействия импульса – 10^{-6} - 10^{-9} с. Возникает чрезвычайно высокая концентрация энергии в микрообъеме приповерхностного слоя, что приводит к переходу вещества в плазменное состояние.

При сверхскоростном расширении плазмы в приповерхностной области могут возникать очень большие давления – до 500 ГПа и выше, как при взрыве [Григорьянц, 1987; Gerasimov et al., 1999; Бурдонский и др., 2013]. Таким образом, создаваемые экспериментальные условия близки по своим физическим параметрам к ударному метаморфизму, происходящему при падении крупных космических тел, сопровождающихся формированием гигантских метеоритных кратеров [Melosh, 1989].

С помощью короткоимпульсного лазерного воздействия на определенные типы мишеней можно решить различные задачи. Так сотрудниками Московского физико-технического института была проведена серия экспериментальных работ по исследованию генерации ударных волн в поликристаллических мишенях (андезит) [Бурдонский и др., 2013]. Данные эксперименты проведены с помощью Nd-лазера на установке «Сатурн» с большой мощностью 10^{12} - 10^{13} Вт/см². В ходе экспериментов авторам удалось рассчитать характерное давление в мишени (~400 ГПа) при генерации ударной волны и зависимость размера кратера от мощности лазера. Е.М. Сорокин соавторами [Сорокин и др., 2020] применяя данный подход (лазерного воздействия) моделировал образование лунного реголита, в качестве мишени был выбран базальт близкий по составу к базальтам Луны, а также базальтовое стекло, полученное из стартового материала. Продукты расплава и конденсации изучались различными методами, определены геохимические особенности первичного вещества и продуктов моделирования, наблюдалось их обеднение легколетучими элементами [Сорокин и др., 2020].

Помимо прикладных задач с помощью короткоимпульсного лазерного воздействия, решаются фундаментальные задачи. Так в работе А.Ю. Башарина с соавторами [Башарин и др., 2009] для установления структуры жидкого углерода вблизи тройной точки кристалл–жидкость–пар, был проведен ряд экспериментов по лазерному воздействию на высокоориентированный пиралитический графит, помещенный в гелиевый газостат с давлением, превышающим давление в тройной точке углерода. Неграфитовые продукты, образовавшиеся при закалке жидкого углерода, могут дать важную информацию. Изучение продуктов синтеза неграфитовых фаз приповерхностной области кратера методами комбинационного рассеяния света, микродифракции электронов и энергодисперсионного химического анализа позволило установить состав и структуру. Обнаружено, что закаленный углерод преимущественно имеет гибридную структуру

стеклоуглерода с высокой температурой термообработки, с включениями кристаллических карбина, чаюита и гибридной кубической фазы сверхплотного углерода (C8) [Башарин и др., 2009].

Метод экспериментального моделирования посредством короткоимпульсного лазерного воздействия применен и в настоящей работе, которая отчасти направлена на изучение продуктов экспериментального моделирования по воздействию высокоэнергетического лазерного излучения на стеклоуглерод, использованный в качестве модельного стартового вещества, имеющего известные физико-механические параметры и физические свойства, необходимые для выполнения расчетов условий преобразования. Полученные в данной работе результаты являются необходимыми для понимания процессов преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества в ходе импактного метаморфизма в природных условиях и в качестве потенциальных углеродных материалов. Конечные продукты изучались высокоразрешающими локальными методами исследования.

1.4. Карская импактная структура.

На Пай-Хое (Югорский полуостров), выделяются три крупные тектонические структуры с юго-запада на северо-восток – Каратаихинская впадина Предуральяского краевого прогиба, Пайхойское поднятие и Карская впадина. Карская астроблема расположена в основном в пределах Карской впадины и лишь ее незначительная юго-западная часть заходит на территорию Пайхойского поднятия.

1.4.1. Карская импактная структура

На Югорском полуострове севернее Пай-Хойского антиклинория в бассейнах рек Кара, Сибирчата-Яха, Сопчаю, Путью, Нганоракхяха давно известна Карская депрессия (астроблема) (рис. 1.6). По геофизическим данным примерный ее диаметр составляет 60-65 км [Мащак, 1990], средний возраст, определяемый различными методами, около 70 млн. лет [Масайтис,

1974; Колесников и др., 1990; Nazarov et al., 1989, 1992; Trieloff et al., 1998]. Карская импактная структура располагается в основном среди полей пермских отложений (рис. 1.7). Ударному воздействию в этом районе подверглись, главным образом, слабо измененные постседиментационными процессами породы (углеродистые алевролиты, граувакковые песчаники, глинистые сланцы и др.), содержащие прослой углей и рассеянное органическое вещество, имеющее низкую степень катагенетического преобразования (ГЖ-стадия углефикации).

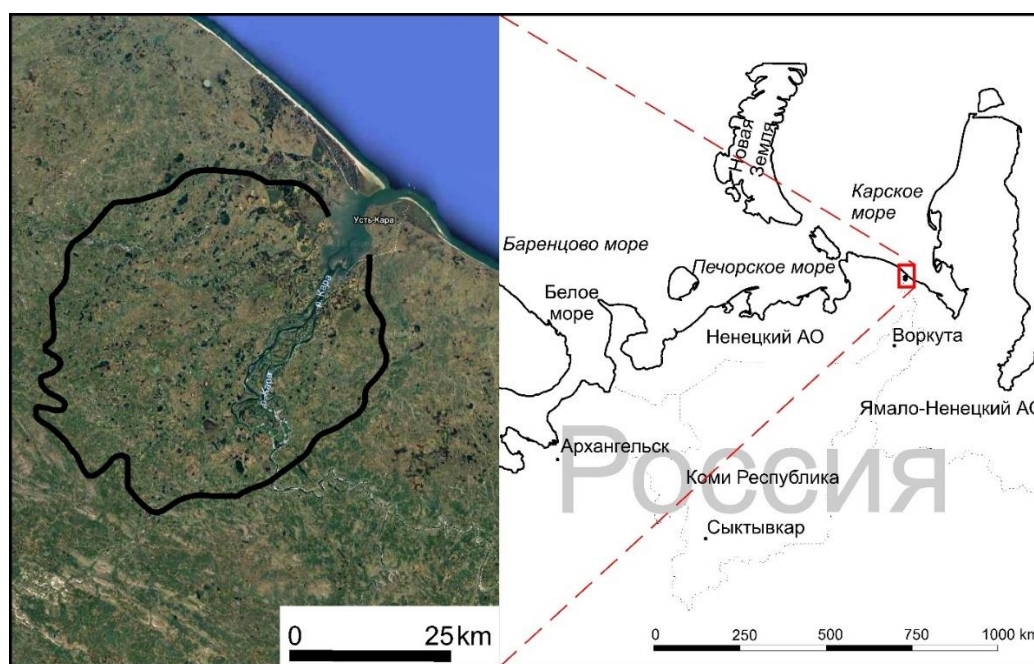


Рис. 1.6. Географическое местоположение Карской астроблемы и ее условная граница на космоснимке (<http://maps.yandex.ru>)

Представления о времени образования импактного кратера на Пай-Хое, а также о генезисе данной структуры и развития в ней пород на протяжении истории его изучения существенно менялись. Данную депрессию считали кальдерой, мааром или результатом тектонического проседания над магматическим очагом. О.О. Баклунд в своей работе от 1909 г. [Баклунд, 1911], наблюдавший выходы брекчий по р. Каре, отнес их к тиллитам. Ряд последующих исследователей [Иорданский, 1933; Рысюков, 1939; Устрицкий, 1953] описывали их как вулканические агломераты, вулканические брекчии или туфобрекчии, а образование самой депрессии

объяснялась взрывоподобным извержением «бадасанского типа» (фреатическое извержение). Гипотеза о вулкано-тектоническом происхождении Карской структуры появилась в 60-х годах двадцатого века [Комаров, 1963; Еномян, 1970], которую в дальнейшем поддержала группа исследователей [Ваганов, 1985; Маслов, 1973; Маслов, 1974]. В 1970 году П.С. Воронов впервые заявил о возможном метеоритном происхождении Карской кольцевой структуры. Он отметил, что «... в ближайшее время, вероятно, необходимо будет вернуться к специальному изучению ... загадочного геологического объекта Советской Арктики – гигантской воронки, возникшей в кайнозойскую эру ...» [Воронов, 1970]. В 1971 г. В.Л. Масайтис в образцах из Карской депрессии выявил признаки ударного метаморфизма [Масайтис, 1973; Масайтис, 1974] и пришел к выводу о ее метеоритно-взрывном происхождении, впоследствии поддержанному М.А. Масловым и Г.Я. Пономаревым, занимавшихся глубинным изучением этой территории с бурением скважин, проведением сейсмических, магнитометрических и гравиметрических работ [Маслов, 1977]. Импактная гипотеза получила дальнейшее развитие в работах, проводившихся в 1976-1979 гг и остается единственной рабочей версией в настоящее время, что обосновано рядом независимых критериев, полученных уже другими исследователями [Масайтис, 1974].

В разные годы изучением данного объекта занимались В.Л. Масайтис, В.И. Фельдман, Н.П. Юшкин, В.А. Езерский, Б.А. Мальков, а также многие другие, в том числе и сотрудники Института геологии Коми НЦ УрО РАН. С 2015 г. сотрудниками ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН под руководством Т.Г. Шумиловой проводятся детальные исследования Карской импактной структуры, включая системные полевые наблюдения, опробование каменного материала с последующим изучением комплексом высокоразрешающих методов.

1.4.2. Геология Карской астроблемы и ее окружения

Карская астроблема лежит в области развития Западно-Уральской структурно-формационной мегазоны (СФМЗ), которая отвечает пассивной окраине Восточно-Европейского континента и включающей Бельско-Елецкую и Залаиро-Лемвинскую структурно-формационные зоны (СФЗ). Залаиро-Лемвинской СФЗ по условиям формирования слагающих её вещественных комплексов отвечает континентальному склону и подножию палеозойской пассивной окраины Восточно-Европейского континента. Они, как правило, находятся в аллохтонном залегании [Шишкин, 2012].

Залаиро-Лемвинская СФЗ на территории Карской астроблемы представлена Пайхойской подзоной, которая занимает осевую часть Пайхойского кряжа, её западная граница проходит по линии Главного Пайхойского надвига. Основание разреза подзоны представлено верхнекембрийско-среднеордовикской хенгурской свитой возраста, которая на Югорском полуострове с резким угловым несогласием залегает на рифейско-вендских образованиях амдерминской, морозовской и сокольнинской свит. Выше разрез наращивается тальбейтывисской свитой среднего ордовика, сопчинской свитой верхнего ордовика, оюской и ливановской свитами силура-нижнего девона, падейской свитой нижне-среднего девона, путьюской и громашорской свитами верхнего девона. С девона в Карском районе начинают накапливаться последовательность из осадков силовых хинской (верхний девон - нижний карбон), карской (нижний карбон) и карасиловской свит (средний карбон - нижняя пермь) [Шишкин, 2012].

Карская импактная структура наложена на складчатые структуры палеозойских и позднепротерозойских толщ северо-восточного крыла Пайхойского антиклинория и располагается в основном среди полей пермских отложений [Варсановьева, 1963; Полькин, 1974] (рис. 1.7). Состав и строение данных структур охарактеризованы по материалам крупномасштабного картирования, проведенного Ю.В. Жуковым, А.С. Микляевым, М.А. Масловым и другими геологами Полярно-Уральского производственного

геологического объединения [Мащак, 1990а], уточнены в ходе последней геологосъемочной работе [Шишкин, 2012].

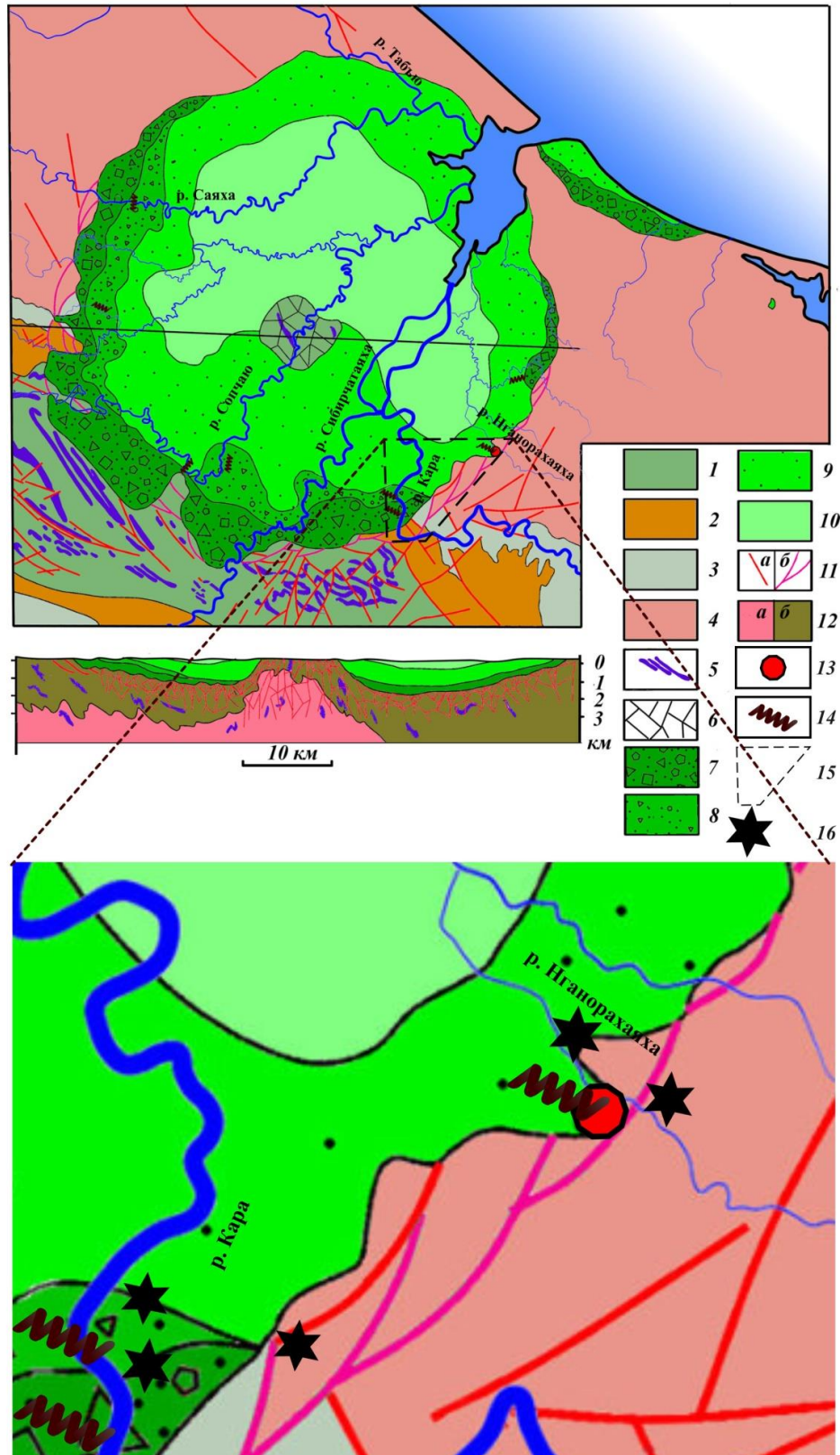


Рис. 1.7. Геологическая карта Карской астроблемы [по Мащак, 1990а].

1 – глинисто-кремнистые, графито-кремнистые и известковистые сланцы, известняки силура и ордовика; 2 – глинисто-кремнистые сланцы, кремни, известняки и

кварцитовидные песчаники девона; 3 – каменноугольные углисто-глинистые и углисто-кремнистые сланцы с прослоями известняков и линзами кремней; 4 – песчаники, алевролиты, глинистые сланцы нижней перми; 5 – дайки и пластовые тела диабазов и габбро-диабазов палеозоя; 6 – аутигенные брекчии – катаклазированные породы силура; 7 – глыбовые брекчии, мегабрекчии и клиппеновые брекчии; 8 – глыбовые зювиты; 9 – лапиллиево-агломератовые зювиты; 10 – псаммито-алевритовая брекчия; 11 – разрывные нарушения: а) неуставленной природы, б) надвиги и сбросы; 12 (только для разреза) – а) протерозойские сланцы, б) осадочные породы палеозоя; 13 – тагамиты; 14 – инъекционные комплексы; 15 – контур района работ; 16 – точки отбора образцов

Комплекс фундамента (~ 600 м) представлен позднепротерозойскими зеленовато-серыми слюдисто-глинистыми, углисто-слюдисто-кремнистыми, кварц-актинолитовыми и актинолитовыми филлитовидными сланцами с прослоями кремнистых порфиров, а также их туфов и кварц-полевошпатовыми песчаниками. Выходы фундамента имеются лишь в ядре Пай-Хойского антиклинория; в пределах Карской астроблемы они вскрыты скважинами на глубине ~500 м в области центрального поднятия [Мащак, 1990а].

Выше залегающая группа палеозойских формаций состоит из 2 структурных ярусов: нижний (ордовик, карбон общей мощностью ~3500 м) и верхний (нижняя пермь, мощность ~2000 м). Породы нижнего и среднего ордовика, которые представлены углисто-кремнистыми сланцами с прослоями известковисто-кварцевого алевролита и конкрециями черных окремненных известняков, известково-глинистыми, слюдисто-кремнистыми сланцами, с преобладанием карбонатных пород. Породы смяты в мелкие складки северо-западного простирания (290-320°), близкого к простиранию пород Пай-Хойского антиклинория. Падение крыльев складок меняется от 5-10 до 60-80° [Мащак, 1990а].

Силурийско-девонская система имеет общую мощностью примерно 1300 м. Отложения силурийско-нижнедевонской системы однородны и не расчленены, мощность 370 м, сложены черными углисто-глинистыми и углисто-кремнистыми сланцами с редкими прослоями графито-кремнистых сланцев и известняков. Выше залегают отложения средне-верхнедевонской системы с углисто-известково-глинистыми сланцами, кварцевыми

песчаниками с прослоями алевролитов и глинистыми сланцами, ленточнослоистыми, кремнистыми и кремнисто-глинистыми сланцами, а также пестроокрашенными яшмовидными породами и мраморизованными известняками с суммарной мощностью 900 м [Мащак, 1990а; Шишкин, 2012].

Каменноугольная система представлена нижним, средним и верхним отделом общей мощностью отложений – 760 м. Нижний отдел занимает основной объем и сложен углисто-кремнистыми сланцами, глинисто-кремнистыми известняками, углистыми известняками, светло-серыми и темными известняками, мощность отложений среднего и верхнего отделов в сумме не превышает 170 м, они представлены углисто-кремнистыми и хлорид-серицит-кремнистыми сланцами. В целом породы девона и карбона сложно дислоцированы, смяты в мелки складки, часто опрокинутые.

Отложения нижней перми образуют верхний структурный ярус и имеют широкое распространение до побережья Карского моря [Мащак, 1990а]. Состав нижнепермских пород представлен черными рассланцованными аргиллитами с прослоями полимиктовых песчаников, темно-серыми углеродистыми алевролитами (рис. 1.8), песчаниками, аргиллитами и глинистыми сланцами с прослоями конгломератов. Максимальная мощность достигает 2000 м в западной части, породы смяты в простые складки, углы падения крыльев редко достигают 40-60° [Шишкин, 2012].

Меловые отложения в коренном залегании на Пай-Хое не известны, встречаются лишь в виде обломков в импактитах и брекчиях, заполняющих астроблему. Они представлены песчаниками, алевролитами, углями, седеритами, глинами [Мащак, 1990а; Юдин, Лодкина, 1992].

Палеозойские осадочные породы прорваны интрузивными образованиями, чаще всего позднедевонскими, представленными пластообразными, реже дайкообразными телами долеритов и габбро-долеритов. Мощность силлов составляет от первых десятков метров до

нескольких сот метров, они сильно дислоцированы. Основная их масса сконцентрирована в осевой части Пай-Хойского антиклинория, а также отмечены в породах ордовика, выступающих в центре Карской астроблемы [Мащак, 1990б]. Также в палеозойских породах интенсивно развиты разрывные нарушения, наиболее часто встречаются в осевой части Пай-Хойского антиклинория [Шишкин, 2012].



Рис. 1.8. Скальные выходы толсто плитчатых углеродистых алевролитов нижней перми на р. Нганорахаяха (место отбора углеродистых алевролитов для извлечения первичного УВ)

Осадки плиоцен-четвертичного возраста повсеместно перекрывают образования палеозойского структурного этажа. Плиоцен-нижнечетвертичные рыхлые осадки заполняют Карскую импактную

структуру, это в основном пески, глины и пески с обломками пород, представляющие собой морские и аллювиальные, а также озерно-аллювиальные, ледниково-морские отложения. Среднечетвертичные отложения сохранены только в пределах импактной структуры, где залегают как на импактитах и брекчиях, так и на плиоцен-нижнечетвертичных образованиях. Представлены ледниково-морскими суглинками, песками. Верхнечетвертичные отложения повсеместно широко развиты и представлены в основном суглинками и песками [Мащак, 1990б].

В структуре астроблемы выделяют пять структурно-литологических комплексов: цокольный, коптогенный, инъекционный, заполняющий и перекрывающий [Геология астроблем, 1980; Структуры и текстуры..., 1983]. Цокольный комплекс представлен отложениями палеозойского структурного этажа от ордовика до перми мощностью до 5000 м, с перекрывающими их отложениями мела небольшой мощности ~200 м. В основном комплекс слагают слюдисто-кремнистые, кремнисто-глинистые сланцы, карбонатные породы ордовика и карбона с прослоями известняков и углей перми, интрузивные породы позднего девона [Геология астроблем, 1980; Структуры и текстуры..., 1983; Мащак, 1990б].

1.4.3. Морфология и внутренняя структура астроблемы

Карская астроблема в современном эрозионном срезе представлена равниной с неявно выраженными всхолмлёнными эрозионно-аккумулятивными процессами участками с абсолютными отметками до 60 метров. В максимальном поперечнике импактная структура имеет диаметр около 65 км. Карская депрессия дренируется несколькими крупными реками Кара, Сибирчатаяха, Собчаю, Путью, Саяха с притоками, которые в верховьях имеют узкие каньонообразные долины глубиной до 40 метров, а выходя к центральной части, приобретают характер меандрирующих равнинных рек и имеют северо-восточное направление [Маслов, 1977; Мащак, 1990б].

Глубинное строение астроблемы изучено в ходе геологической съемки с использованием геофизических исследований и бурения. Астроблема четко фиксируется отрицательным гравитационным полем округлой формы с ярко выраженной градиентной зоной вдоль крутых бортов. Над северо-восточной частью кратера находится минимальное значение поля силы тяжести в виде подковы. В центре астроблемы гравитационный минимум осложнен положительным максимумом, что соответствует центральному поднятию. Карская депрессия имеет концентрически-зональное строение магнитных аномалий, совпадающие с градиентной зоной поля силы тяжести. Магнитное поле вокруг кратера представляет собой зону вытянутых полосчатых аномалий северо-западного простирания, в целом совпадающих с простиранием Пай-Хойского антиклинория [Осолодков и др., 1975]. С положительным гравитационным максимумом в центре структуры совпадает магнитный минимум, окруженный кольцом положительных магнитных аномалий. Сейсмическими работами по двум пересекающимся профилям установлено, что кратерная воронка имеет крутые борта, горизонтальное истинное дно с пологим наклоном к центру под углами борта $5-10^\circ$ [Мащак, 1990б].

По геофизическим данным астроблема имеет центральное поднятие, кольцевой желоб, а также гряды в основном радиального направления. Глубина кратера по отношению к современному эрозионному срезу в южной и северной частях различна: 600-800 и 2000-2500 м соответственно. Такая асимметрия может быть связана, как с активным вздыманием южной части и опущением северной части по разлому, так и с косым ударом космического тела [Мащак, 1990б].

Центральное поднятие несколько смещено по отношению к географическому центру, его размер составляет примерно 8×10 км, имеет в плане форму вытянутого ромба. В разрезе оно представляет собой куполовидную структуру, ограниченную кольцевым разломом. На глубине около полукилометра на центральном поднятии скважиной вскрыты

верхнепротерозойские породы, которые вне кратера залегают на глубине по крайней мере 3000-3500 м, а под центральным поднятием на глубине более 4000 м [Машак, 1990б].

1.4.4. Породы импактной структуры Карской астроблемы

Интенсивному дроблению и преобразованию подвергались породы не только внутри астроблемы, но и за ее пределами. Среди ударных пород в кратере описаны аутигенные и аллогенные брекчии различных типов, зювиты и тагамиты [Маслов, 1977; Данилин, 1982; Машак и др., 1998; Селивановская и др., 1990]. Нахождение и распространение метаморфизованных пород в пределах кратера неравномерное. В южной части астроблемы получили большое распространение аллогенные брекчии, мощностью от 200 до 400 м. Северная и северо-восточная части астроблемы представлены зювитами, неправильными телами тагамитов, покрытые толщей брекчий. Такая асимметричность может быть связана с тем, что южная часть поднята по отношению к северной [Машак, 1990б], в результате этого текучий расплав был сконцентрирован в более низкой части за счет гравитационного воздействия. В дальнейшем в ходе геологических процессов низкая часть была быстрее заполнена осадками.

На расстоянии нескольких километров от борта кратера М.А. Масловым были описаны интенсивно раздробленные и трещиноватые породы, которые были отнесены к **аутигенным брекчиям**. Они пронизаны жилами зювитов и тагамитов, иногда образующих и покровы [Маслов, 1977]. Аутигенные брекчии обнажаются в краевых частях астроблемы по рекам, в центральной части вскрыты скважинами, а также описаны в обнажениях р. Сопчаю. В краевой части они образованы по породам перми (алевролитам, аргиллитам, песчаниками, углеродисто-глинистыми сланцам и т.д.), а в центральной – по изверженным породам последевонского возраста (габбро-диабазам и кварцевым диабазам).

Аллогенные брекчии обнажены по рекам Кара, Путью, Табью, Саяха и состоят из обломков различных пород (метаморфических, осадочных,

интрузивных) и минералов, а также стекол, сцементированные тонкораздробленной массой этих же компонентов с примесью хлорит-карбонатно-глинистого и углистого вещества [Импактиты, 1981]. В.Л. Масайтис разделял алогенные брекчии по размеру обломков [Масайтис и др., 1978].

Алогенные брекчии представлены обломками размерами от 2 мм и более, заполняющим материалом межобломочного пространства являются частицы от 0.01 до 1 мм, структура цемента – менее 0.01 мм. Они слагаются на 70-80 % обломками палеозойских пород. Содержание стекла в матрице порядка 10-15 %, обнаружены следы их взаимного спекания [Импактиты, 1981; Хрянина, 1987].

В распределении различных типов алогенных брекчий наблюдается закономерность – борта кратера сложены клипеновыми брекчиями. На южном и юго-западном бортах астроблемы они перекрываются мегабрекчией и глыбовыми брекчиями. Мегабрекчии распределены следующим образом, они устилают дно кратера, а также склоны центрального поднятия. Сильно деформированные породы клипеновых брекчий характеризуются — трещинами, микросбросами, пережимами, конусами разрушения, текстурами «грис».

К **зювитам** отнесены породы обломочного характера с содержанием обломков стекол более 15 % (рис. 1.9). Зювиты встречаются повсеместно во всех обнажениях Карской астроблемы и подразделяются на два типа: витролитокластические (преобладают обломки пород) и витрокластические (преобладают обломки стекол) [Селивановская и др., 1990].

Петрографическими признаками ударного метаморфизма в зювитах являются планарные элементы, изотропизация кварца, диаплектовые стекла и т. д. Они проявлены в большинстве обломков горных пород. В стекловатых бомбах - фледях в ряде случаев видны следы плавления и движения обломков. В большинстве случаев стекла обломков часто изменены и превращены в мягкую белесую гидрослюдистую массу. Витрокластические

зювиты в придонной краевой области астроблемы менее измененные и обломки их имеют размеры до 1.5 м. Часто стекло пронизывает породу в виде неправильных затеков, прожилок, языков, образуя при этом тонкие, прожилковидные выделения. Обычно в центре стекловатых бомб, спекшихся с цементом, стекло под микроскопом более светлое - светло-желтое, бесцветное, зеленоватое, а к краям - более темное - зеленое или бурое с овальными пузырьками газовой-жидких включений.



Рис. 1.9. Скальные выходы импактитов (зювитов) правый борт р. Кара общей мощностью примерно 30 м

Зювиты в кратере разнообразны по крупности обломков и степени их изменения, также на данный момент они разделяются по структурно-текстурным признакам, минералогическому и петрохимическому составу (в т.ч. по содержанию углеродистого вещества), геоморфологическим особенностям на 3 разновидности, образовавшиеся, предположительно, по разному субстрату [Шумилова и др., 2019; Максименко и др., 2020].

Тагамиты в Карской астроблеме развиты слабо (по М.С. Мащаку, несколько процентов от объема импактитов). Они вскрываются только на

реках Кара, Нганораяха (рис. 1.10) и ручье Лавовом, а также выявлены отдельными скважинами [Мащак и др., 1983]. Тела имеют различную морфологию, встречаются в виде дайкообразных, пластообразных тел и линз в тесном взаимоотношении с зювитами. По результатам бурения основная масса тагамитов сосредоточена в северной части кратера [Импактиты, 1981]. Массивные тела тагамитов встречаются в юго-восточной части структуры в бассейне р. Нганораяха. По левому борту р. Кара также встречены тагамиты в виде даек мощностью до 2 м. Там же обнаружено выклинивающееся тело тагамитов, у подножья обнажения оно достигает пяти метров. Линзы тагамитов имеют флюидальную структуру.



Рис. 1.10. Скальный выход тагамитов, правый борт р. Нганораяха (высота обнажения около 15 м)

Тагамиты содержат до 30% обломков пород и минералов, основная масса обломков миллиметрового размера, но могут достигать нескольких десятков сантиметров. Преобладают обломки пермских пород: аргиллиты, алевролиты, песчаники и т.д. [Импактиты, 1981; Машак и др., 1983]

1.4.5. Метаморфизованное углеродное вещество Карской астроблемы

Импактные алмазы вызывают большой интерес с момента их первого обнаружения и до настоящего времени, существует множество работ, посвященных механизму их образования в импактных структурах [Масайтис и др., 1979; Масайтис и др., 1998; Вишневский, 2007; Похиленко и др., 2012; Афанасьев, Похиленко, 2013; Елисеев и др., 2013; Afanasiev et al., 2019; Langenhorst, 2002; Langenhorst et al., 1998; Melosh, 1989; Kvasnytsya & Wirth, 2013]. Данный тип алмазов демонстрирует исключительные свойства – аномальную твердость и высокий коэффициент истирания. Принято считать, что импактные алмазы являются результатом твердофазной трансформации графита при очень высоких давлениях, составляющих ≥ 30 ГПа. Экспериментальные исследования в лабораторных условиях подтвердили этот переход [Курдюмов, 2012].

Импактные алмазы распространены в ударно-метаморфизованных гнейсах и импактитах, они иногда встречаются в литоидных брекчиях, содержащих импактное стекло [Масайтис и др., 1979; Масайтис и др., 1998; Вишневский, 2007].

Аутигенные импактные алмазы, заключенные в графитосодержащих гнейсах, испытавших интенсивный ударный метоморфизм находятся совместно с силикатными и другими породообразующими минералами, обычно преобразованными, а также вместе с различными стеклами. Аллотигенные импактные алмазы включены в стекловатую или раскристаллизованную матрицу тагамитов, во фрагменты импактного стекла, входящего в состав зювитов или брекчий, в частности коптокластитов.

В то же время в работе В.А. Езерского [Езерский, 1982] при изучении зювитов Карской астроблемы, были описаны продукты импактного преобразования углистого вещества. Фрагменты углеродных частиц не превышали 2 мм, имели неправильную, иногда округлую форму. В целом В.А.Езерский выделял несколько разновидностей углеродных веществ, химически извлеченных из импактитов, и разделял их на А, В, С типы по физическим параметрам – окраске, прозрачности, блеску и температуре сгорания. К типу А отнесены черные, смолянисто-черные частицы, непрозрачные с металлическим блеском, температура начала экзотермического процесса 520–550 °С. Коричневые просвечивающие частицы В.А. Езерский относил к типу В с начальной температурой сгорания 600–640 °С, такая же температура сгорания характерна и типу С белого цвета, который в отличие от вещества В типа имеет относительно большую плотность. Так же были описаны агрегаты, состоящие из нескольких типов веществ с постепенными переходами между ними [Езерский, 1986].

Фазовый состав выделенных типов углеродных веществ (УВ) был определен на основе рентгеновских исследований методом Лауэ. УВ, относящееся к типу А черного цвета было описано В.А. Езерским, как вещество с промежуточным состоянием между углем и алмазом [Езерский, 1982; Езерский, 1986], предлагалось считать его самостоятельной углеродной фазой, получившей название «тогорит» по месту нахождения в устье ручья Тогорейяха [Езерский, 1982]. Типы В и С были идентифицированы алмазами, кроме алмазных рефлексов в типе С обнаружены также рефлексы лонсдейлита [Езерский, 1986].

По внешним признакам «тогорит» похож на уголь, но при этом они царапают стекло и оставляют след на корундовой пластине, при нагревании он постепенно сублимирует при сохранении прежней твердости. Размер частиц колеблется от 0.1 до 1.2 мм, состав примесей имеет фоновые значения Si, Mn, Cr, Al, Ca, K, Fe, Ti [Езерский, 1982].

Дополнительные данные по апоугольным импактным алмазам Карской астроблемы в нано- и атомарном разрешении получены с помощью высокоразрешающих методов – СЭМ, ВРПЭМ. Данные методы демонстрируют особую пористую и поликристаллическую структуру данных типов алмазов (рис. 1.11), которые состоят из одиночных нанокластеров правильной формы размером 20-60 нм, без дефектов и не содержат лонсдейлит. Данные типоморфные особенности апоугольных алмазов указывают на локально-диффузионный механизм их образования. Представленные данные демонстрируют отличительные характеристики апоугольных алмазов от апографитовых, но имеют некоторое сходство с загадочным карбонадо [Каминский и др., 1979; Каминский, 1987; Kaminsky et al., 2013; Shumilova, Isaenko, 2019].

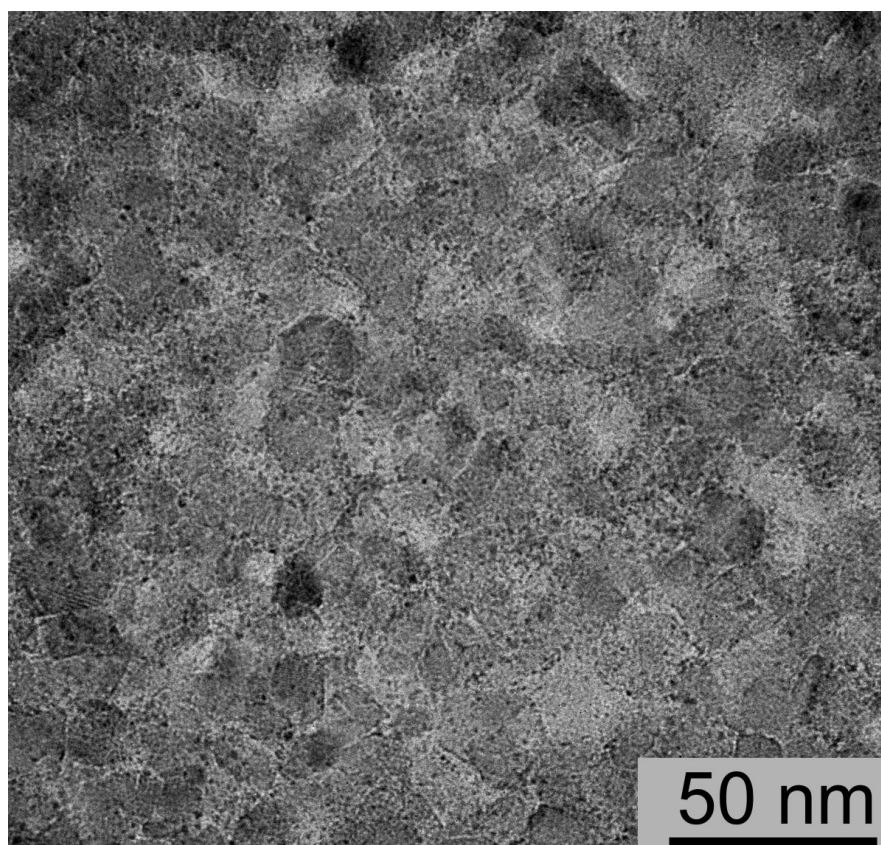


Рис. 1.11. Нанокластерная внутренняя структура апоугольного алмаза [Shumilova, Isaenko, 2019]

В этой же астроблеме впервые обнаружен новый тип импактных алмазов – названные «каритом», образованные из неметаморфизованной органики. Алмазная природа доказана широким комплексом высокоразрешающих методов. Карит представляет собой алмазный агрегат упакованный из наноразмерных кластеров размером 2-5 нм с аморфной sp^3 углеродой матрицей. Находка нового типа алмаза расширяет возможные варианты образования их в природе, тем самым указывая на возможно более широкое распространение импактных алмазов при ударных процессах (без графита в породе мишени). Наноструктурные особенности алмазных фоссилий могут быть интересны также для материаловедов, как новый тип материала [Shumilova et al., 2020].

Глава 2. Самородный углерод и его модификации

В данном разделе рассмотрены термодинамически стабильные и метастабильные фазы элементного углерода, фазовые переходы в широком диапазоне давлений и температур. Представлена современная фазовая диаграмма углерода, общепринятая на данный момент.

2.1. Аллотропные формы углерода

Различные углеродные аллотропные модификации и наноструктуры, несмотря на одинаковый химический состав, демонстрируют широкий диапазон свойств [Pierson, 1993; Dresselhaus, 2001]. Имеющаяся классификационная модель углеродных материалов по свойствам и структуре позволяет решать практические задачи по материаловедению, облегчая поиск новых природных форм углерода.

Гибридизация углерода. Для углерода свойственно перекрытие собственных атомных орбиталей различного типа с образованием единой гибридной орбитали (гибридизация). Которые имеют три принципиально разные конфигурации (рис. 2.1) [Справочник. Алмаз, 1981; Вяткин и др., 1996; Шумилова, 2003]:

1. sp^3 -гибридизация. В результате чего образуются четыре равнозначные σ – связи, а характерный угол между гибридными орбиталями составляет 109.5° (рис. 2.1а);

2. sp^2 -гибридизация. Образуются три равноценные σ – связи в одной плоскости с углами в 120° относительно друг друга (рис. 2.1б), помимо этого p -электроны образуют π – связь над и под рассматриваемой плоскостью;

3. sp -гибридизация. В результате данного типа гибридизации образуются линейно вытянутые электронные облака, располагающиеся под углом 180° друг к другу, образованные двумя σ – связями и двумя π – связями (рис. 2.1в).

4. промежуточная форма гибридизации. Особенностью данной формы является промежуточная степень гибридизации – sp^n , где n — дробное число: $1 < n < 3, n \neq 2$.

5. смешанная форма гибридизации. К смешанной форме углерода относятся так называемые гибриды или смеси, обладающие несколькими типами связей одновременно.

Благодаря этим свойствам атома углерода объясняется широкий диапазон свойств углеродных материалов в различных соединениях.

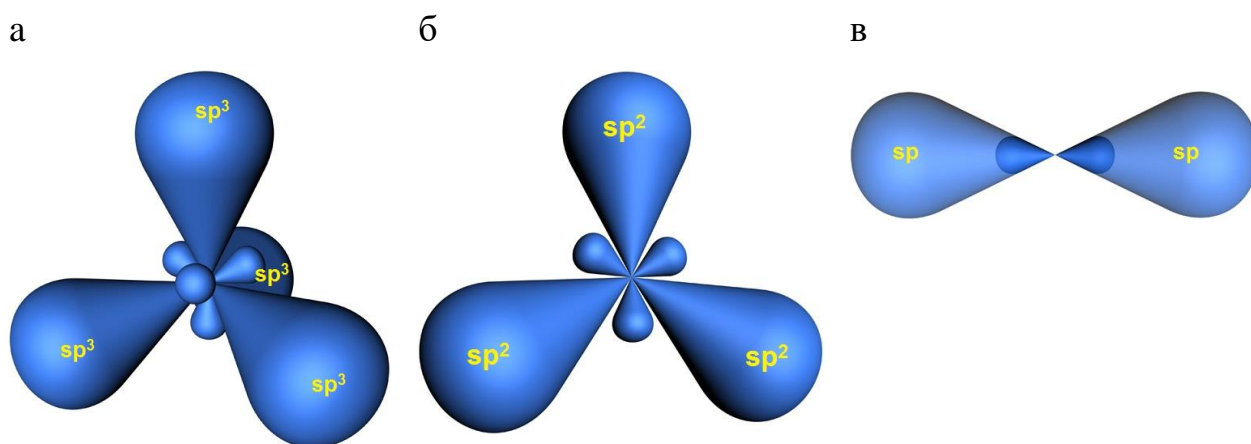


Рис. 2.1. Основные типы гибридных орбиталей атома углерода: а – sp^3 -гибридизация; б – sp^2 -гибридизация; в – sp -гибридизация.

В данных исследованиях за основу взята классификационная модель углеродных аллотропов, основанная на гибридизации углеродных атомов [Справочник. Алмаз, 1981; Вяткин и др., 1996; Neimann, 1997; Шумилова, 2003; Беленков и др., 2013]. Каждому валентному состоянию характерна определенная аллотропная форма: sp^3 -гибридизации соответствует алмаз; sp^2 -гибридизации — графит; sp -гибридизации — карбин. Кроме основных рассмотренных валентных состояний существует еще две большие группы — смешанных и промежуточных форм [Вяткин и др., 1996; Беленков и др., 2013]. К промежуточной форме относятся углеродные каркасно-молекулярные структуры: нанотрубки и фуллерены. К смешанной форме

углерода относятся: сажа, стеклоподобный углерод и т.д. [Heimann, 1997; Беленков и др., 2013].

Многообразие модификаций углерода. Энергия связи между атомами углерода очень большая; например, в алмазе она составляет 717 кДж/моль. Это свойство объясняет и демонстрирует, что плавление твердых форм углерода происходит при воздействии только очень высоких температур (~ 4000 – 5000 К). Кроме того, если атомы углерода находятся в одном из многочисленных стабильных состояний, то для образования другой устойчивой формы требуется большое количество энергии активации. Говоря другими словами, очень высокие температуры часто требуется, чтобы инициировать спонтанное преобразование одной фазы в другую. Однако в экспериментах показано, что—этот процесс может быть инициирован давлением и при комнатной температуре [Bundy, 1996].

Рассматривая основные фазовые состояния углерода, их можно разделить на кристаллические, слабоупорядоченные и молекулярные. К хорошо известным кристаллическим формам относятся – графит и алмаз, так же можно отнести карбин, лонсдейлит (гексагональный алмаз) [Шумилова, 2003; Беленков и др., 2013]. Карбин представляет собой линейный полиморф на основе sp -гибридизации, состоит из углеродных фрагментов с чередованием тройной полиеновой и одинарной $-C\equiv C-C\equiv C-$, или двойной кумуленовой $=C=C=C=C=$ связью [Кудрявцев и др., 1993]. Лонсдейлит, как и алмаз, имеет такой же тип гибридизации sp^3 и координационное число $Z=4$, отличается способом упаковки решетки. Хотя лонсдейлит и считается отдельной аллотропной формой углерода [Frondel, Marvin, 1967], является минеральным видом, утвержденным Международной минералогической ассоциацией, но все не так однозначно и до сих пор вопрос фазовой самостоятельности лонсдейлита носит дискуссионный характер [Ракин, 2012; Nemeth et al., 2014; Грешняков, Беленков, 2017]. Графен представляет собой монослой графита с sp^2 -гибридизацией атомов углерода. Фуллерен является

молекулярной формой углерода, состоящий из шестидесяти атомов (C₆₀), формирующие сферу. Помимо C₆₀ существуют также и другие модификации фуллерена, содержащие 70, 74, 76, 78, 80 атомов углерода с максимальным числом до 400. Углеродные нанотрубки — это продолговатые структуры, свернутые в цилиндр из одного или нескольких слоев графеновых сеток, торцы которых представлены виде полусфер. Кроме кристаллических фаз существуют еще слабоупорядоченные углеродные вещества, такие как стеклоуглерод (стеклоподобный углерод) и шунгит [Шумилова, 2003].

2.2. Диаграмма фазового состояния углерода

Проблема изучения свойств углерода (в частности графита) возникла еще в начале XX века. В 1911 году ЛаРоса [LaRosa, 1911] провел ряд экспериментов, где им нагревались графитовые стержни в диапазоне температур от ~2400 К до ~4000 К при атмосферном давлении. В качестве доказательства плавления ЛаРоса приводил округленные концы стержней, а также сферические образования на них. Тогда же его работа подверглась резкой критике группой ученых [Watts and Mendenhall, 1911], которые доказали, что наличие микроглобул не является следствием плавления, а скорее всего продуктом конденсации пара. С тех пор различия во взглядах различных исследователей приводят к постоянному обсуждению тройной точки кристалл-жидкость-пар, фазовой диаграммы и фазовых переходов углерода. Несмотря на это, отдельные научные группы сформировали свои определенные позиции по поводу термобарических свойств углерода и эти позиции различны друг относительно друга.

Структура жидкого углерода вблизи тройной точки (ТТ) кристалл–жидкость–пар (рис. 2.2а) экспериментально слабо исследована, что объясняется экстремальными значениями температуры в этой области. Так, в работе [Bundy et al., 1996] приведено значение температуры тройной точки ТТР ≈ 5000 К, а в работе [Асиновский и др., 2002] получено ТТР ≈ 4000 К. Данные других экспериментальных работ располагаются в этом диапазоне

[Basset, 1939; Noda, 1964, Шейндлин, 1981; Schoessov, 1968; Gokcen et al., 1976; Halland, 1976; Бучнев и др., 1987; Кириллин и др., 1985; Башарин и др., 2010].

В связи с экспериментальными трудностями бурное развитие получило моделирование структуры методами молекулярной динамики (МД). В работе [Savvatimskiy, 2008] экспериментально показано, что жидкий углерод при давлении менее 400 МПа имеет достаточно низкую плотность 1.2 g/cm³ (для сравнения плотность графита равна 2.2 g/cm³). В работе (Galli et al., 1990) путем МД-моделирования получено, что жидкий углерод низкой плотности имеет преимущественно карбиноподобный ближний порядок (рис. 2.2b). В работе [Johnson et al., 2005] «in situ» методом высокоскоростной рентгеновской абсорбционной спектроскопии обнаружены преимущественно сопряженные связи между углеродными атомами в жидком углероде низкой плотности. Однако данных последней работы недостаточно для подтверждения результатов, полученных с помощью МД.

В данной работе нами рассмотрена фазовая диаграмма углерода по Банди с P-T параметрами тройной точки и областей стабильности фаз в широком диапазоне давлений (рис. 2.2) [Bundy et al., 1996].

Рассмотрим области термодинамически стабильных фаз: (I) линия равновесия графит-алмаз, которая проходит с отметки 1,7 ГПа/0 К к тройной точке (ТТ) равновесия графит-алмаз-жидкость с параметрами 12 ГПа/5000 К, строго говоря линия графит-алмаз не резкая, а с областью постепенного перехода (область метостабильности); (II) граница фаз графит-жидкость, проходящая от точки 0,011 ГПа/5000 К (графит - жидкость - пар) до точки 12 ГПа/5000 К (графит-алмаз-жидкость); (III) граница фаз алмаз-жидкость, проходит в области повышенных P и T выше ТТ. Особого внимания заслуживает тройная точка графит-жидкость-пар, и границы фаз графит-пар и жидкость-пар, которые существуют при малых давлениях и могут некорректно отображаться на общей диаграмме (рис. 2.2a), поэтому данная область изображена на отдельном рисунке (рис. 2.2b). Некоторые

особенности углерода в различных Р-Т условиях показаны на диаграмме (рис. 2.2) отдельными символами, которые будут описаны ниже [Bundy et al., 1996].

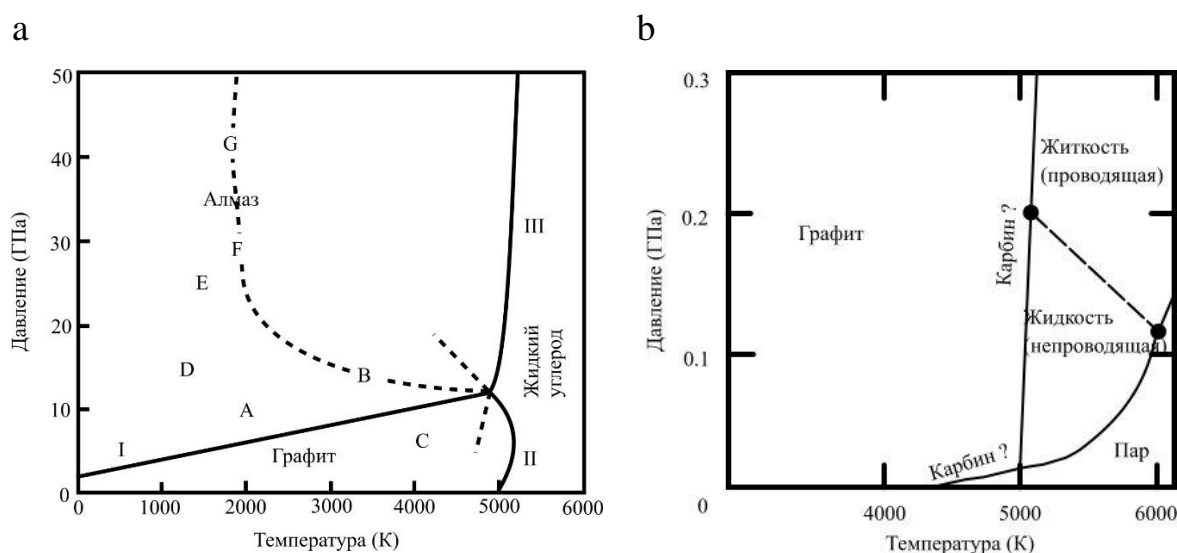


Рис. 2.2. P, T фазовая диаграмма для углерода: а) P, T фазы и диаграмма экспериментально доказанных трансформаций углерода. Сплошная линия равновесный раздел фаз. А-синтез графита в алмаз, F-G-область твердофазной трансформации, С-область для шоковой трансформации, D-зона перехода в лонсдейлит, E-динамический синтез; б) фазовая диаграмма P, T для области низких давлений [Bundy et al., 1996]

Область А с высокими РТ-условиями (рис. 2.2) используется для коммерческого синтеза графита в алмаз. Данный тип перехода графита в алмаз не является твердофазным, он происходит по средством жидкого металлического катализатора. Графит растворяется в нем и постепенно выпадает в виде осадка растущих алмазов. Положительным моментом для коммерческого синтеза является то, что процесс протекает при относительно низких температурах и давлениях, что обусловлено низкой энергией активации раствора 125-165 кДж/моль [Bundy et al., 1996].

Точки F и G на диаграмме обозначают пороговые значения температуры и давления, где очень быстро (<1 мс) происходит полное твердофазное превращение графита в кубический алмаз. Экспериментально

это выполняется следующим образом, графит помещается под давление свыше 12 ГПа и производят его нагрев электрической дугой или лазерным импульсом [Bundy et al., 1996].

Область С характеризуется предельными показателями температуры, и давления для полной трансформации алмаза в графит. Данный переход осуществлен экспериментально, кристалл алмаза внедряют в графитовый стержень и постепенно сжимают, а затем происходит импульсный нагрев дугой электрического тока до пороговой температуры (или выше). Графитизация образца алмаза не происходит, если не достигнута критическая температура [Bundy et al., 1996].

Зона D – это обширная область постепенного перехода монокристаллического гексагонального графита в гексагональный тип алмаза (лонсдейлит). Данный тип перехода осуществляется, когда графит подвергается сжатию, по крайней мере, не менее 12 ГПа вдоль главной кристаллографической оси и отжигу при температуре от 800 до 2000 К – это статический метод синтеза [Bundy et al., 1996].

Область E на диаграмме относится к динамическим (ударным) методам синтеза гексагонального алмаза и указывает на верхний предел показателей ударного сжатия [Bundy et al., 1996].

Область F обозначает верхний предел ударного сжатия / закалки, при котором гексагональный графит трансформируется в алмаз с кубической сингонией [Bundy et al., 1996].

Пунктирная линия B, F, G указывает на предельные значения давлений и температур, при которых происходит трансформация графита и лонсдейлита в кубический алмаз. Другими словами, данная линия указывает на начало энергии активации для быстрой трансформации сжатого графита, или гексагонального алмаза, в термодинамически устойчивую фазу кубического алмаза [Bundy et al., 1996].

Фазовая диаграмма для области низкого давления (0–0.3 ГПа) показана на рис. 2.2b по Банди [Bundy et al., 1996]. Основными особенностями

диаграммы являются линия графит (карбин?)/пар, линия жидкость/пар и линия графит (карбин?)/жидкость. Ранее сообщалось, чем ниже давление, тем хуже проводимость жидкости, в то время как чем выше давление жидкости, тем выше проводимость. Экспериментально подтверждено, что условная граница между двумя видами жидкостей имеет место (рис. 2.2b) [Bundy et al., 1996].

По теоретическим оценкам линия жидкость/пар должна закончиться в некой критической точке с параметрами 0.2 ГПа/6800 К. Существует предположение, что при высоких температурах и низких давлениях (ниже точки плавления) происходит преобразование графита в другие структурные модификации, такие как карбин (линейные молекулы) или чаоит, но все это имеет дискуссионный характер [Derjaguin et al., 1977; Whittaker, 1978; Smith and Buseck, 1982].

Глава 3. Методика исследований

При подготовке и проведении исследований можно выделить несколько этапов, которые проводились в следующей последовательности:

- отбор образцов алмазонасных импактитов Карской астроблемы и пород мишени;
- обогащение, выделение импактно-метаморфизованных углеродных частиц термохимическим способом;
- минералогические исследования выделенных природных углеродных веществ широким комплексом аналитических методов;
- проведение экспериментального моделирования для уточнения условий и механизма трансформации слабоупорядоченного углеродного вещества;
- анализ высокоразрешающими методами исследования продуктов экспериментального моделирования;
- сравнительный анализ природных импактных УВ и экспериментальных продуктов.

Помимо этого есть отдельные тонкости и аспекты при проведенных детальных исследованиях. Так для прямых наблюдений *in situ* мы подготавливали свежие сколы исследуемых зерен, полировка производилась исключительно на Cr_2O_3 и Sr_2O во избежание заражения алмазным абразивом. Исследуемые частицы не напылялись углеродом во избежание получения «артефактных» данных.

3.1. Методика извлечения углеродных частиц из импактитов

Углеродные фазы для последующего изучения высокоразрешающими методами были извлечены методом термохимического извлечения микроалмазов из импактных и первичных осадочных пород (зювитов и углеродистых алевролитов, соответственно). Методика представляет собой аттестованную технологию, включающую комплексную многоступенчатую

химическую обработку с применением кислотного разложения в смеси концентрированной серной кислоты и водного раствора бихромата калия, с последующим щелочным сплавлением гидроксидом натрия при температуре 500 °С и обработкой водным раствором соляной кислоты. Стандартная навеска исходной измельченной породы размером -2 мм составляет 5 г [Shumilova et al., 2018]. Технология позволяет обогащать микроалмазы размерами от первых микрометров и более, методика зарегистрирована в реестре измерений УрО РАН № 88-17642-144-2012 «Методика извлечения микрочастиц алмазов из высокоуглеродистых низкоглиноземистых пород термохимическим методом». Обогащенные частицы собирались с фильтров под оптическим бинокулярным микроскопом МБС-10 при увеличении 40 раз. Далее отобранные частицы детально изучались комплексом методов, описанных ниже.

3.2. Аналитические методы исследования слабоупорядоченных веществ

К основным методам изучения углеродных веществ, в том числе и импактно-метаморфизованных, относятся: рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, Рамановская спектроскопия. Дополнительные структурные данные получены методом малоуглового рассеяния синхротронного (рентгеновского) излучения. Данный подход не требует сложной пробоподготовки и успешно используется для выявления структурных особенностей различных веществ, в том числе слабоупорядоченных и аморфных материалов .

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

Малоугловое рассеяние (МУР) – упругое рассеяние электромагнитного излучения или пучка частиц (электронов, нейтронов) на неоднородностях вещества, размеры которых существенно превышают длину волны излучения

(или дебройлевскую длину волны частиц); направления рассеянных лучей при этом лишь незначительно (на малые углы) отклоняются от направления падающего луча. Разработке данного метода и его совершенствования и применения посвящены работы А. Guinier, О. Glatter, О. Kratky, G. Porod, В.В. Волкова, Д.И. Свергуна, Л.А. Фейгина, А.П. Петракова.

При исследовании структуры вещества используют, как правило, рентгеновское излучение или тепловые нейтроны с длиной волны около 1 нм. Изучение структурных неоднородностей с помощью рентгеновского излучения и тепловых нейтронов возможно в диапазоне размеров от 1 до 10^3 нм. В отличие от других дифракционных методов (рентгеноструктурного анализа, нейтронографии, электронографии), с помощью малоуглового рассеяния можно исследовать структуру неупорядоченных объектов. В частных случаях метод МУР является единственным методом получения прямых структурных данных о разупорядоченных системах неоднородностей коллоидного размера. Уже само явление МУР указывает на наличие в исследуемом веществе структурных неоднородностей. Структурные особенности, имеющие размеры порядка межатомных расстояний, на малоугловой части дифракционной картины не отражаются.

Кривая рассеяния существенно зависит от формы структурных элементов в исследуемом веществе, хотя в определенных случаях их характеристики могут быть выражены через интенсивность МУР. Данная особенность служит для использования готовой модели для решения конкретного случая с учетом вычисленных дополнительных параметров, полученные другими методами, затем полученная модель сравнивается с экспериментом [Свергун, Фейгин, 1986]. С помощью МУР успешно изучаются различные классы объектов и их характеристики: порошки (характерный размер зерен), поликристаллы (размер кристаллитов и их распределение), пористые вещества (размер пор и их распределение), различные полимеры (особенности строения и организации), жидкости и аморфные вещества (структурные особенности и термодинамические

характеристики), биологические объекты (строение молекул и их комплексов).

Как видим метод МУР находит широкое применение для изучения различных классов объектов, вне зависимости от природы и агрегатного состояния, характеристик дисперсных систем. Но при этом важно помнить, что на функцию рассеяния в малоугловой области не сказываются структуры атомного размера, а значит возможно определение дисперсной структуры независимо от состава изучаемого вещества. Помимо этого, изучаемое вещество представляют в виде некой матрицы с включенными в нее неоднородностями (твердая фаза-поры, жидкость-макромолекулы и т.д.). С помощью МУР можно изучать даже те объекты, в которых невозможно выделить отдельные частицы, главное, чтобы изучаемая система имела структурные неоднородности с указанными выше размерами (от 1 до 10^3 нм) [Свергун, Фейгин, 1986].

По полученным данным метаморфизованное углеродное вещество (МУВ) Карской астроблемы можно отнести к слабоупорядоченному [Уляшев и др., 2018; Shumilova et al., 2018], которое характеризуется наноструктурированием и агрегируется [Уляшев и др., 2018] из графеновых пакетов, что требует их исследования высокоразрешающими методами. Рентгеновские исследования слабоупорядоченных углеродных веществ применяются достаточно активно [Ковалевский, 1994; Jurkiewicz et al., 2017], однако их рентгеноаморфность предопределяет неопределенность интерпретации традиционных дифракционных данных. Структурообразование в УВ характеризуется атомно-молекулярным уровнем с формированием надмолекулярных кластеров, размеры которых варьируются в пределах первых десятков нанометров [Юшкин, 1994]. Для изучения строения твердых тел на таком структурном уровне активно используется малоугловое рассеяние (МУР) рентгеновского синхротронного излучения.

Различные типы УВ (природные, техногенные) обычно анализируются методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и малоуглового нейтронного рассеяния (МУНР) [Avdeev et al., 2006; Zhao et al., 2014], с помощью которых определяются параметры структурных элементов (СЭ), оцениваются фрактальные размерности структуры, пористость, эффективная поверхность и т.д. Для ударно-метаморфизованных УВ подобные исследования до настоящего времени не проводились. Поэтому применение новых для данного объекта высокоразрешающих технологий исследования наноструктурного упорядочения является актуальным, позволяет понять возможные варианты преобразования осадочного УВ в процессе метаморфизма.

Благодаря появлению мощных источников синхротронного излучения, информативность методов МУР в последние годы значительно выросла. Тем не менее, наиболее эффективным способом анализа наноразмерных структур является сопоставление результатов малоуглового рассеяния и высокоразрешающих методов прямого наблюдения [Свергун и др., 2011]. Так как малоугловое рассеяние не различает рассеяния на плотных частицах и на порах, высокоразрешающие методы прямого наблюдения позволяют определить природу рассеивающих объектов. Такой подход используется и для изучения кристаллических и некристаллических углеродных материалов.

Исследования образцов методом малоуглового рассеяния с использованием источника синхротронного излучения проводились нами на установке «Дикси» Курчатовского источника синхротронного излучения [Korneev et al., 2005]. Длина волны излучения составляла 0.16 нм, расстояние образец-детектор – около 2.4 м. На станции использована точечная коллимация. Съемка производилась в интервале 0.07–1.1 нм⁻¹. Измерение рассеянного излучения производилось с помощью двумерного детектора MarCCD165. Экспозиция варьировалась от 20 до 600 секунд в зависимости от интенсивности рассеяния излучения образцом. Калибровка была проведена с

помощью бегената серебра, имеющего межплоскостное расстояние 5.838 нм и серию дифракционных пиков в малоугловой области [Huang et al, 1993].

При изучении и интерпретации данных МУР синхротронного излучения импактно-метаморфизованного и первичного УВ был применен подход, использованный в нашей работе [Голубев и др., 2016] при изучении шунгитов Карелии. При малоугловом рассеянии определяется зависимость интенсивности рассеяния $I(q)$ от величины модуля вектора рассеяния [Glatter, Kratky, 1982]:

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (3.1)$$

где θ – угол рассеяния, λ – длина волны. Для обработки результатов синхротронного рассеяния использовалось программное обеспечение SAXSFit [Ingham et al., 2008]. В этой программе на основе аппроксимации экспериментальных данных МУР рассчитываются распределения рассеивающих сферических объектов по размерам с логнормальным распределением. Данный вид распределения наиболее характерен для природных объектов, и довольно часто применяется при описании распределения микро - и мезопор в углях [Zhao et al., 2014].

Для описания логнормального распределения используются два параметра: R_0 – центр распределения, σ – дисперсия распределения. Кроме рассеяния от группы структурных неоднородностей, учитывается возможный постоянный фон и закон рассеяния Aq^{-B} , отвечающий рассеянию на более крупных агрегатах [Голубев и др., 2016].

Другой способ оценки размеров рассеивающих объектов использует расчет инвариантов. Малоугловое рассеяние любым рассеивающим объектом при $q \rightarrow 0$ описывается зависимостью $I(q) = N n^2 \exp(-q^2 R_g^2/3)$, где N – количество областей неоднородности в исследуемом объеме, n – количество рассеивающих электронов в одной области, R_g — радиус инерции области неоднородности [Свергун, Фейгин, 1986; Голубев и др., 2016]. В случае полидисперсной системы определяется массово-взвешенное среднее

значение R_g для входящих в систему объектов. В случае объектов сферической формы их геометрический радиус R связан с R_g формулой [Свергун, Фейгин, 1986; Голубев и др., 2016]:

$$R^2 = \frac{5}{3} R_g^2 \quad (3.1).$$

Радиус инерции определялся по поведению кривой МУР в области малых углов двумя способами. Первый заключался в измерении угла наклона прямолинейных участков, областей Гинье, кривой МУР, построенной в координатах $Ln(I)$ от q^2 [Свергун, Фейгин, 1986; Голубев и др., 2016]. Второй способ, метод Кратки, использует координаты $q^2 I$ от q . Если размеры рассеивающих объектов попадают в область Гинье ($q \ll D-1$), то на графике Кратки будет наблюдаться максимум в точке $q=q_m$, связанной с радиусом инерции соотношением:

$$R_g = \sqrt{3}/q_m \quad (3.3).$$

Данные методы расчётов будут использованы нами в данной работе при интерпретации данных МУР синхротронного излучения.

Дифракция на синхротронном излучении

Кроме малоуглового рассеяния, нами дополнительно проведена фазовая диагностика на синхротронном источнике. Исследования на синхротроне за счет более мощного и яркого излучения (пучка), в отличие от лабораторных рентгеновских установок, позволяет определять в породе (в образце) малые объемные содержания минеральных фаз. Принцип работы данной установки кардинально отличается от лабораторных установок, здесь съемка проводится геометрией эксперимента «на пропускание» (см. рис. 3.1), а не на отражение, что позволяет более объемно (масштабно) и точно проводить фазовую диагностику. Также здесь применяется двумерный сверхчувствительный детектор, что добавляет информативности.

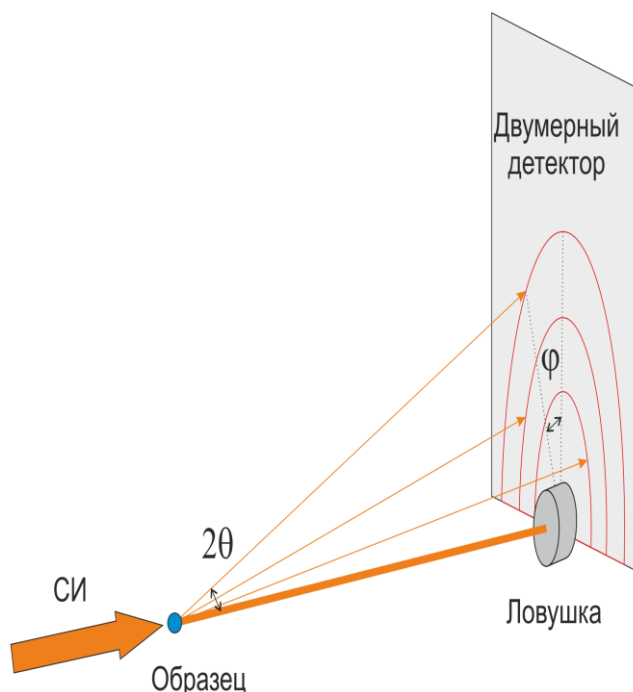


Рис. 3.1. Геометрия экспериментальной съемки на пропускание СИ.

Из-за различия в схеме съемки отличается принцип диагностики, на лабораторных рентгеновских установках измеряется угол отражения 2θ в градусах. В нашем случае измеряются межплоскостные расстояния в обратном пространстве q , единицы измерения обратные нанометры. Для определения величины d – межплоскостного расстояния в прямом пространстве, нужно воспользоваться формулой:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (3.4).$$

Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия или комбинационное рассеяние света (КРС) – рассеяние в газах, жидкостях и кристаллах, сопровождающееся заметным изменением частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния света, при Рамановском рассеянии в спектре рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в линейчатом спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появляющихся линий (называемыми комбинационными или спутниками) определяется

молекулярным строением вещества.

КРС было открыто Ландсбергом Г. С. и Мандельштамом Л. И. в 1928 году при исследовании рассеяния света в кристаллах и одновременно Раманом Ч.В. и Кришнаном К.С. при исследовании рассеяния света в жидкостях [Фабелинский, 1998].

Рамановская спектроскопия относится к колебательной спектроскопии, являющейся практически единственным методом, представляющим информацию о парном потенциале взаимодействия между атомами, заложенного в частотах колебаний системы. Колебательный спектр может быть получен двумя путями: ИК-спектроскопии и КР, прекрасно дополняющими друг друга [Колесов, 2009].

Рамановская спектроскопия обладает рядом неоспоримых преимуществ, позволяющих ей оставаться бесспорным лидером во многих областях исследования вещества. К преимуществам данного метода относят такие факторы как: неразрушающий метод исследования, минимальная пробоподготовка, скорость анализа, высокая локальность, малое количество исследуемого материала.

Рамановские моды углеродных веществ в спектрах комбинационного рассеяния света (на примере алмаза и графита). Алмаз, являющийся основной высокобарической аллотропной формой углерода, кристаллизуется в кубической сингонии ($Fd\bar{3}m$, $Z=8$) с тетраэдрическим расположением связей С–С вокруг каждого атома углерода [Брэгг, 1967]. Гомоядерность его кристаллической решетки в сочетании с ее высокой симметрией определяют простоту колебательного спектра алмаза. В ИК-спектре минерала, как известно [Hardy, 1961], нет ни одной активной колебательной частоты первого порядка. В спектре комбинационного рассеяния света имеется всего одно, трижды вырожденное фундаментальное колебание $\nu(F_{2g})$, параметры которого для структурно совершенной алмазной решетки детально исследованы в широком интервале температур (при 300 К $\nu=1332.5\pm 0.5$ см⁻¹, ширина $\gamma=1.65\pm 0.02$ см⁻¹ [Solín, 1970]).

Как правило, спектр графита содержит интенсивную G-полосу с максимумом при 1582 см^{-1} . G-полоса связана с фундаментальной рамановской модой $E_{2g(2)}$ [Tan, 2004], отвечающей за колебания атомов углерода внутри слоя графита. Кроме того, в спектрах графита часто присутствует D-полоса. Если природа G-полосы установлена однозначно, то в случае с D-полосой было проведено множество исследований и теоретических расчетов, чтобы проинтерпретировать эту полосу. Изначально считалось, что это дышащая мода sp^2 атомов углерода в кольцах [Tuinstra, 1970].

Название D-полосы происходит от английского слова “disordered” т.е. разупорядоченный, так как изначально ее интенсивность связывали со степенью разупорядоченности графита. D-мода связана с конечным размером кристаллитов и исчезает для идеального кристалла [Reich, 2004]. Так же было замечено, что положение D-полосы зависит от энергии возбуждающего КР излучения лазера, ее дисперсия составляла $40\text{-}50 \text{ см}^{-1}/\text{эВ}$ [Reich 2004]. Например, при возбуждении зеленым лазером (длина волны 514 нм) ее положение составляет 1350см^{-1} , при возбуждении красным лазером (633 нм) ее положение составляет уже 1330 см^{-1} .

В 2004 году Тан с соавторами обнаружил, что есть любопытные расхождения между Стоксовыми и Антистоксовыми частотами D-моды, которые они не смогли объяснить [Tan, 2004]. Различные группы пытались объяснить необычную зависимость от энергии возбуждения, которая была найдена также для второго порядка в спектрах, где моды сдвигаются примерно вдвое быстрее и не являются вызванными дефектами [Reich, 2004].

Сууд с соавторами предложили двойной резонанс, вызванный дефектами выше щели $\Delta \approx 1 \text{ эВ}$ в зонной структуре, который приводит к зависимости фононного волнового вектора q и, отсюда, частоты фонона от энергии падающего света E_1 , как $q \sim (E_1 - \Delta)^{1/2}$ [Sood, 1998].

Суммируя современные теоретические модели, А. Феррари [Ferrari, 2007] приходит к пониманию того, что D-полоса связана с продольным

оптическим фотоном (LO фонон) вокруг точка К (зоны Бриллюэна), активируется двойным резонансом и ее рассеяние зависит от энергии возбуждения за счет аномалии Кона в точке К.

Таким образом, метод высокоразрешающей рамановской спектроскопии является мощным диагностическим инструментом для изучения углерода с определением фазы и её особенностей. Исследование образцов проведено на рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba, Jobin Yvon) с использованием внешнего Ar⁺ лазера, максимальная мощность источника излучения – 120 мВт ($\lambda=488$ и 514 нм) и 20 мВт ($\lambda=633$ нм). В процессе регистрации спектров мощность лазера составила 1.2 мВт для $\lambda=488$ и 514 нм и 0.2 мВт для $\lambda=633$ нм, также задействована решетка спектрометра – 600 ш/мм, размер конфокального отверстия – 300 мкм, щель – 100 мкм. Время накопления КР-спектра – 1 – 10 с, количество циклов накопления сигнала в участке спектра – 3 – 10, диапазон регистрации спектров – 100–4000 см⁻¹. Спектры регистрировались при комнатной температуре.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Атомно-силовая микроскопия позволяет получать на воздухе и в жидкой среде изображения топографии поверхности с нанометровым разрешением как проводящих материалов, так и непроводящих в контактном и бесконтактном режимах измерений. В контактном режиме отклонение зонда вызвано взаимным отталкиванием атомов кончика иглы и поверхности в результате перекрывания их электронных оболочек и кулоновского отклонения ядер. Измеряемые силы лежат в пределах 10^{-8} – 10^{-9} Н.

В случае природных импактных частиц для более информативного определения топографии поверхности использовались свежие сколы. При анализе продуктов экспериментального моделирования исследования проводились непосредственно в зоне воздействия лазерного импульса, без предварительной пробоподготовки. Съёмка велась при комнатной температуре на воздухе.

Исследования с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) выполнены на приборе Integra Prima (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме для анализа морфологии поверхности области воздействия в продуктах экспериментального моделирования. Использовались сверхострые кремниевые кантеливеры SSSNCH (Наносенсоры) (резонансная частота 330 кГц, радиус наконечника 2-4 нм, константа жесткости около 35 Н/м). Методика измерения размеров подробно описана в работе [Giessibl, 2003].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

С помощью СЭМ исследовали морфологию, состав, размерные характеристики природных ударно метаморфизованных углеродных веществ, а также продуктов экспериментального моделирования импактного процесса с помощью короткоимпульсного лазерного излучения. Исследования произведены с помощью СЭМ в совокупности с микронзондовым анализом (Tescan Vega LMN (Чехия) с энергодисперсионным детектором X-MAX, Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 kV. В частных случаях напыление образцов углеродом не производилось во избежание техногенного вклада углеродного напыления при детальном аналитических исследованиях углеродного вещества.

Просвечивающая электронная микроскопия

В просвечивающей электронной микроскопии применяется целый комплекс диагностических средств, в режиме «светлого поля» изучается морфология частиц, дифракция электронов – структура, ЭДС и EELS. Благодаря этому, современные высокоразрешающие просвечивающие микроскопы позволяют однозначно, при том локально, диагностировать минеральные фазы, с выявлением дефектности структуры, химический состав, изоморфные замещения на атомарном уровне разрешения, электронное состояние атомов и т.д. [Fultz and Howe, 2013].

Пробоподготовка для изучения природного ударно-метаморфизованного углеродного вещества методами просвечивающей электронной микроскопии включает два этапа: 1) отбор индивидуальных частиц для исследования из общей массы концентрата; 2) приготвлении препарата из отдельно взятого зерна путем механического деликатного измельчения зерен между двумя предметными стеклами под бинокулярным микроскопом и их перемещения с каплей этилового спирта на медную сеточку с плёнкой-поддержкой из формвара или коллодия, которая далее помещалась в специальную кювету. Продукты экспериментального моделирования извлекались из приповерхностной области кратера при помощи препарационной иглы под бинокулярным оптическим микроскопом и далее вещество также измельчалось, а затем наносилось на перфорированную пленку-держатель.

Обзорные, а также предварительные исследования проведены с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Tesla BS 500 (Чехия) при ускоряющем напряжении 60 кВ (ЦКП Геонаука, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия). Наноструктурные особенности, энергодисперсионные спектры и спектры характеристических потерь энергии электронов были получены на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе (ВРПЭМ) JEM-2010 при напряжении 200 кВ (ФГБНУ ТИСНУМ, Москва, Троицк, Россия).

3.3. Экспериментальное моделирование

Следует отметить, что моделирование посредством короткоимпульсного лазерного воздействия не возможно в точности воспроизвести все характерные особенности импактного процесса. По литературным данным при одной и той же первоначальной энергии лазерного излучения и ударника, значительно отличаются физические параметры кратера, температуры, возникающие на поверхности, количество выбросов и т.д. Но, несмотря на это при оптимальном подборе

соответствующих параметров воздействия лазерного импульса на мишень удастся воспроизвести отдельные аспекты ударного воздействия и получить необходимую информацию.

В качестве материала мишени для экспериментальных работ использовался стеклоглерод (СУ) – синтетический аналог природного шунгитового материала (СУ-2000), а также каменный уголь (Воркутинский бассейн, разрез шахты Аяч-яга). Данное вещество обладает разупорядоченной структурой и достаточно высокой чистотой, содержание примесей <1% [Haris, 1997, 2004, 2005; Pesin, 2002]. Дополнительным фактором в пользу выбора данного модельного вещества является всесторонняя изученность его физических параметров, что позволяет рассчитать параметры температуры и давления ударного воздействия.

Стеклоуглерод представляет собой твердое вещество с очень низкой пористостью, что придает ему химическую инертность к активным окислителям при высоких температурах в агрессивных средах [Pesin, 2002; Jenkins, Kawamura, 1971; Shiraishi, 1984]. Основным структурным мотивом СУ являются стопки узких графитоподобных слоев, образующих извилистые связанные между собой ленты, замкнутые образования [Haris, 1997]. Поровые пространства образуются лишь между стопками графеновых пакетов или внутри замкнутых луковичноподобных фрагментов структуры. При этом первичная внутренняя структура СУ отражает особенности строения исходной фенолформальдегидной смолы, которая используется в качестве прекурсора при производстве стеклоглерода. Пространственное расположение графитоподобных лент определяется ориентацией первичной цепи исходного полимера и не меняется даже при воздействии очень высоких температур (до 3300 К) и делает СУ устойчивым к термообработке, что позволяет отнести его к неграфитизируемому веществу [Jenkins, Kawamura, 1971; Shiraishi, 1984].

Для экспериментальной работы изготавливались пластины размером около 1.5×1.5 см². Чтобы исключить возможность процесса окисления во

время воздействия лазерного излучения на вещество образцы помещались в сосуд, заполненный инертной средой аргона, который устанавливали на кронштейн на расстоянии 0.5 м от источника излучения (рис. 3.3). Далее производилось облучение модельного материала с помощью рубинового лазера ГОР-100М интенсивностью плотности потока излучения порядка $6 \cdot 10^8$ Вт/см² однократным импульсом длительностью $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ с. После облучения пластинка образца подвергалась комплексному детальному изучению.

Облучение произведено рубиновым многомодовым лазером ГОР-100М в режиме свободной генерации, схема экспериментальной установки и принципа работы приведены на рисунке 3.2. Длительность импульса составляла 0.5-0.6 мс, площадь облучения многомодовым импульсом составляет около 1 мм². Стоит отметить, что наибольшее поглощение лазерного излучения происходит компонентами мишени с большей поглощательной способностью (так же на поглощение влияют температуры плавления и испарения вещества, летучесть и др.), причем поглощательная способность инициатора на протяжении лазерного импульса увеличивается за счет термоэмиссии и фотоэффекта. Эти процессы ведут к испусканию электронов, что увеличивает поглощение [Григорьянц, 1987].

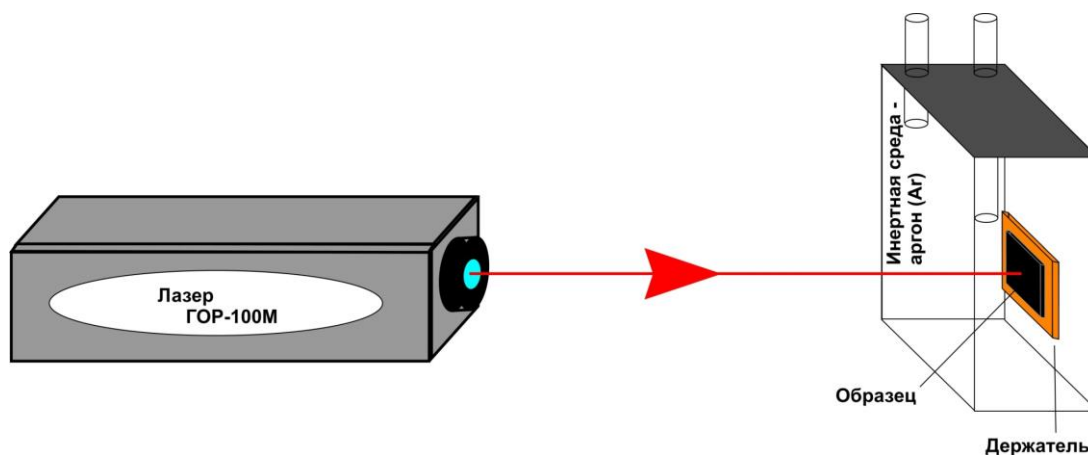


Рис. 3.2. Схема экспериментов по облучению УВ мишени лазерным импульсом [Уляшев и др., 2018]

При воздействии лазерного излучения на поверхность слабоупорядоченных углеродных веществ, предполагается достижение сверхвысоких температур – свыше 5000 К. В случае достижения данных значений на поверхности мишени, медленного распространения температурного градиента по объему и чрезвычайно высокой концентрации энергии в микрообъеме поверхностного слоя происходит переход вещества в плазменное состояние. При расширении плазмы возникают очень большие давления, как при взрыве.

Температура T , до которой нагревается объект при лазерном воздействии, определяется плотностью поглощенной мощности излучения q , которая зависит от мощности излучения P_0 , ее распределения по облучаемой поверхности и поглощательной способности объекта A . В частности, при равномерном распределении плотности мощности в пределах облученной зоны [Григорьянц, 1987]

$$q = P_0 A / S, \quad (3.5)$$

где S — площадь облученной зоны на обрабатываемой поверхности.

Нагревание тела излучением описывается дифференциальным уравнением теплопроводности [Либенсон и др., 2014]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (3.6)$$

когда глубина проникновения света в материал, много меньше толщины прогретого слоя \sqrt{at} (a – температуропроводность материала, t – длительность импульса), где t — время, x, y, z – декартова система координат, связанная с облучаемым телом.

Граничное условие на поверхности задает действие поверхностного источника:

$$-k \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = q(x, y, t), \quad (3.7)$$

где $q = q_0(1 - R)$, q_0 – плотность мощности падающего излучения, R – коэффициент отражения поверхности, k – теплопроводность материала, ось z перпендикулярна поверхности и направлена вглубь материала.

Если размеры нагреваемого тела достаточно большие ($l_x, l_y, l_z \gg a\tau$), выполнены условия, размер ≥ 1 мм при $\tau = 10^{-3}$ с, его можно считать полубесконечным:

$$T|_{x\pm\infty} = T|_{y\pm\infty} = T|_{z\pm\infty} = T_H, \quad (3.8)$$

где T_H – начальная температура ($T|_{t=0} = T_H$).

Таким образом, из решения уравнения теплопроводности в каждом конкретном случае можно определить связь температуры облучаемого материала $T(x, y, z, t)$ с плотностью мощности лазерного излучения q_0 , что позволяет ввести понятие порогового значения плотности мощности излучения — такого, при котором температура поверхности тела в центре облученной области к моменту окончания воздействия излучения достигает заданного значения.

При расчете пороговых значений плотности мощности излучения удобно использовать формулу, определяющую температуру тела при нагреве его лазерным излучением (на поверхности тела в центре облученной области в виде круга радиуса r_0 в момент окончания воздействия), которую получаем при решении системы уравнений для случая постоянной во времени и по площади облученной зоны плотности мощности излучения q [Григорьянц, 1987; Либенсон и др., 2014]:

$$T = \frac{2q_0(1-R)\sqrt{a\tau}}{k} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \operatorname{erf} \frac{r_0}{2\sqrt{a\tau}} \right) + T_H. \quad (3.9)$$

Применяя частный случай короткого импульса (импульсного нагрева), при выполнении условия $r_0 \gg \sqrt{a\tau}$, получаем

$$T = \frac{2q_0(1-R)\sqrt{a\tau}}{k\sqrt{\pi}} + T_H \quad (3.10)$$

Пренебрегаем начальной температурой получим следующее выражение [Григорьянц, 1987]:

$$T = \frac{2q}{k} \sqrt{\frac{\alpha\tau}{\pi}} \quad (3.11),$$

где q – интенсивность, k – коэффициент теплопроводности СУ, α – температуропроводность СУ, τ – время воздействия. Согласно проведенным нами расчетам в результате моделирования импактного процесса на поверхности исследуемого образца СУ при лазерном воздействии температура достигала ≥ 14500 К, что значительно превышает температуру плавления углерода. Для преобразования твердого углерода в жидкое состояние требуется температура выше тройной точки ($4000 \text{ К} \leq T_{TP} \leq 5000 \text{ К}$) [Bandy et al., 1996; Ассиновский 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. Например, в работе Банди приведено значение для $T_{TP} \approx 5000$ К [Bandy et al., 1996], а в работе Асиновского с соавторами $T_{TP} \approx 4000$ К [Ассиновский и др., 2002]. Таким образом, исходя из проведенных расчетов СУ в зоне лазерного воздействия находился в жидком состоянии.

Высокое давление, создаваемое ударной волной, является главным фактором импактного метаморфизма, шоковый характер воздействия вызывает практически одновременное повышение температуры. Аналогично ударная волна возникает за счет импульса расширения перегретого вещества в процессе моделирования с помощью лазерного воздействия. Вместе с тем, интерпретация получаемых в таких опытах экспериментальных данных требует использования достаточно сложных теоретических моделей и трудоёмкого численного моделирования, что связано со сложной совокупностью протекающих различных физических процессов при взаимодействии лазерного излучения с веществом.

Для определения условий возникновения ударной волны в твердом веществе мишени, нами оценено давление в перегретом веществе (в плазме) по модели, предложенной в работе [Mora, 1982]. Представим простую аналитическую модель поглощения лазерного излучения плазмой, главной

идеей которого является абсорбция обратным тормозным излучением [Mora, 1982]. Данная задача решалась с точки зрения функции света, которая зависит от интенсивности I , длительности импульса τ , материала мишени, длины волны лазера λ и геометрии расширения плазмы [Mora, 1982].

В данной работе учтены два типа расширения плазмы: плоское самоподобное при условии ($I \ll I^*$, $A \approx 1$) и стационарное сферическое при условии ($I \gg I^*$, $A \gg 1$). В ходе проведенных нами экспериментов удовлетворительное решение получаем для стационарной аналитической модели «плоское расширение плазмы» для которой выполняется условие $L = c_s \tau$ [Mora, 1982]. Рассмотрим его при постоянном поглощении $\phi \lambda^5$. Поглощение определяем как функцию

$$A = 1 - \exp\left(-\frac{8}{3} v_c L / c\right), \quad (3.12)$$

где A – это функция, зависящая от $v_c L$, а v_c от $n_c T_e^{-3/2}$ и L от $c_s \tau$, таким образом $v_c L$ соотносится с $c_s \tau$. Соотнося поглощенную энергию к энергии к энергии изотермического расширения $A I = 4 n_c T_e c_s$, находим $T_e \sim (A \phi / n_c)^{2/3}$. Следовательно, $v_c L$ определяется как $(A \phi)^{-2/3} n_c^{5/3}$ или $(A \phi \lambda^5)^{-2/3}$, отсюда видна зависимость поглощения от $\phi \lambda^5$.

Используя вышеприведенные функции при заданной длине волны λ и фиксированных других параметров определяем интенсивность, поглощенную плазмой:

$$I^* = \lambda^{-5} \mu^{5/4} (Z \Lambda \tau)^{3/2}, \quad (3.13)$$

где $\mu = 2Z/A$; A — средний атомный вес компонентов плазмы; Z — средний заряд; Λ — кулоновский логарифм; λ — длина волны лазерного излучения; τ — время воздействия импульса.

В результате теоретических выкладок и масштабной инвариантности [Mora, 1982] позволяют оценить давление в плазме P_c в зависимости от интенсивности поглощенного лазерного излучения I^* (Вт/см²), а уже за тем рассчитать абляционное давление, порождающее ударную волну в неиспаренной части мишени $P_a = 0.17 P_c$ [Mora, 1982]:

$$P = 1.3I^{7/9}\lambda^{-2/9}\mu^{-7/18}(Z\Lambda L)^{-1/9} \quad (3.14),$$

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 оценочным вычислениям, давление, создаваемое на поверхности стеклоглерида в процессе проведенных экспериментов, достигало величины ~ 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 условиям образования крупных импактных структур.

Глава 4. Минералогия природных импактных углеродных веществ Карской астроблемы

В данной главе приведены основные характеристики импактно-метаморфизованного углеродного вещества Карской астроблемы, полученные с помощью широкого комплекса высокоразрешающих методов. Углеродный концентрат был выделен из зювитов, которые были отобраны на двух разных локациях, это реки Кара и Нганорахаяха. На рис. 4.1 точка опробования, скальные выходы зювитов по правому борту р. Кара.



Рис. 4.1. Скальный выход зювитов р. Кара правый борт: а – общий вид; б – зювит с линзой раскристаллизованного импактного стекла с точки опробования

4.1. Характеристика структурно-вещественного состава углеродных концентратов

В данной работе нами было изучено углеродное вещество импактитов Карской астроблемы, выделенное из импактно-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, представляющими собой обломки неправильной угловатой, иногда округлой формы, некоторые из них рыхлые, при надавливании рассыпаются в порошок с матовым блеском. Обнаруживаются также смолянисто-черные обломки с металлическим блеском, похожие на стеклоуглерод, полупрозрачные частицы серого и коричневого цвета, а также белые сахаристые образования. Которые в дальнейшем нами были продиагностированы, как графит, стеклоподобный углерод и алмазы, в таб. 4.1 приведено распределение углеродных веществ по образцам зювитов и углеродистых алевролитов.

Таб. 4.1. Распределение углеродных веществ по образцам

п/н	Образец	Описание	Привязка	№ кон-та	Углеродные модификации
ИМПАКТИТЫ					
1	Кр-15-7-41	Зювит	Правый борт р.Кара	1	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит, карбины
				2	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит, карбины
				3	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит, карбины
				4	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит, карбины
2	Кр-15-7-61	Зювит	Левый борт р.Кара	1	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит, карбины
				2	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит, карбины
				3	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит, карбины
				4	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит, карбины
3	Кр-15-8-71	Зювит	Правый борт р. Нганораяха	1	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит
				2	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит
				3	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит
4	Кр-15-8-69	Зювит	Правый борт р. Нганораяха	1	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит
				2	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит
				3	Стеклоподобный углерод, алмазы, графит
ПОРОДЫ МИШЕНИ					
5	Кр-15-1-2	Углеродистый алевролит	Левый борт р.Кара	1	Слабоупорядоченное углистое вещество
6	Кр-15-13-121	Углеродистый алевролит	Правый борт р.Кара	1	Слабоупорядоченное углистое вещество
7	Кр-15-10-83	Углеродистый алевролит	Правый борт р. Нганораяха	1	Слабоупорядоченное углистое вещество
8	Кр-15-8-76	Углеродистый алевролит	Левый борт р. Нганораяха	1	Слабоупорядоченное углистое вещество

Микрокомпонентный состав концентрата термохимического разложения определен путем рентгено-флуоресцентного анализа. Основной компонентой концентрата является углерод (более 90%), среди примесных компонентов в концентрате выявлены SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , которые приходятся на алюмосиликатную компоненту. В таблице 4.2 приведены усредненные данные компонентного состава для концентратов импактно-метаморфизованного и первичного углеродного субстрата. Данные микронзондовых исследований позволили в дальнейшем исключить при расшифровке рентгенограмм породообразующие минералы.

Таблица 4.2. Результаты усредненных данных рентгено-флуоресцентного анализа концентрата УВ

Компонент	Содержание компонентов в массовых %	
	Тип углеродного вещества	
	Концентрат УВ из пород мишени (4 анализа)	Концентрат УВ из импактитов (10 анализов)
SiO_2	4.64	5.26
TiO_2	0.10	0.09
Al_2O_3	2.58	3.65
$\text{FeO}_{\text{общ}}$	1.16	0.27
MnO	0.012	0.006
MgO	0.26	—
CaO	0.19	0.44
K_2O	0.27	0.15
P_2O_5	—	—
$\text{S}_{\text{общ}}$	0.77	0.15
NiO	0.004	—
SrO	0.002	0.001
ZrO_2	—	—
C	90.00	90.00

По приведенным данным можно предположить, что в ходе импактного процесса не происходит существенного перераспределения примесных элементов, которые содержатся в углеродном веществе продуктов высокобарного преобразования. Данные элементного состава концентратов

УВ позволили более точно расшифровать данные рентгенофазового анализа с определением различных модификаций углерода и породообразующих компонент. В данной работе впервые при исследовании импактных углеродных веществ Карской астроблемы использовано *синхротронное излучение* в совокупности с двумерным высокочувствительным детектором.

При анализе данных дифракции синхротронного излучения в образцах в качестве основного компонента концентрата импактно метаморфизованного УВ диагностирован слабоупорядоченный углерод (рис. 4.3), в подчиненном количестве содержатся различные кристаллические модификации углерода, а также некоторые породообразующие минералы (пирит, кварц). В остатке термохимического разложения удалось выявить – алмаз, графит, а также α и β карбин (таб. 4.3). Таким образом, нами установлено разнообразие ударнометаморфизованных УВ дифракционным методом с использованием синхротронного излучения. Многообразие различных структурных типов углерода в малом объеме вещества импактитов указывает на неравновесные условия преобразования исходного углистого вещества.

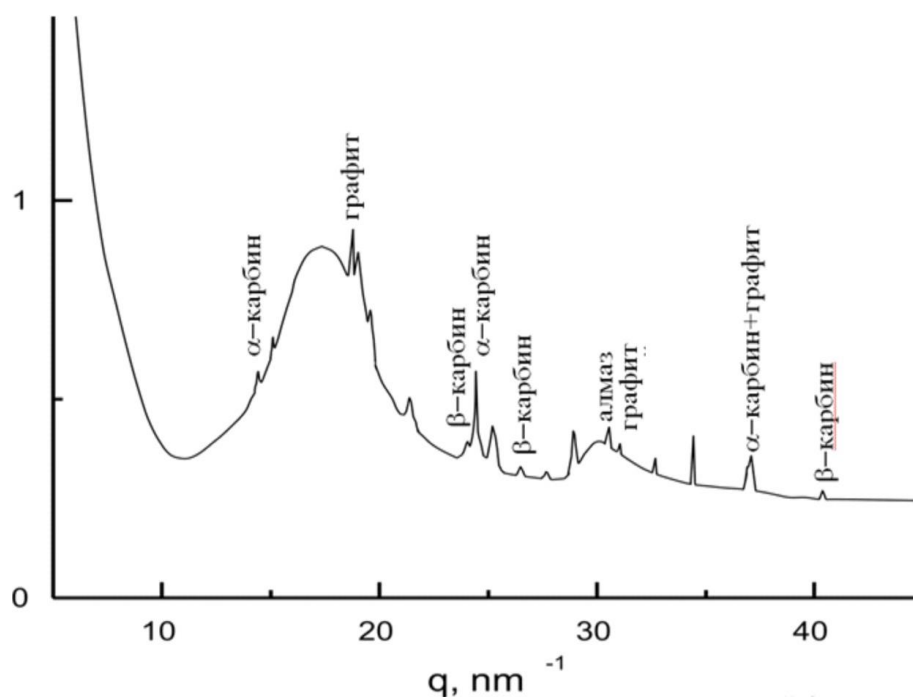


Рис. 4.3. Дифрактограмма концентрата импактно метаморфизованного УВ из зювитов Карской астроблемы на синхротронном излучении ($\lambda=0.104$ нм)

Для дальнейшего более детального изучения структурных особенностей УВ высокоразрешающими методами из концентратов под бинокляром были отобраны частицы при помощи препарационной иглы, отличающиеся по внешним признакам: белые «сахаристые» (плотные и рыхлые образования), коричневые (продолговатые частицы), черные с матовым блеском, черные рыхлые.

Таблица 4.3. Результаты дифракции синхротронного излучения концентрата УВ импактитов Карской астроблемы (к рис. 4.1)

Фаза	d, nm	Δd , nm	Справочные данные* d, nm	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
α -карбин	0.446	0.005	0.447	110
	0.257	0.003	0.258	300
	0.169	0.002	0.169	410
β -карбин	0.263	0.003	0.261	202
	0.237	0.003	0.238	300
	0.154	0.002	0.155	410

* - Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов

4.2. Наноструктурные характеристики по данным малоуглового рассеяния

Нами проведены исследования концентратов ударно-метаморфизованного (зювитов) и первичного (углеродистого алевролита) УВ методом малоуглового рассеяния с использованием источника синхротронного рентгеновского излучения в комплексе с данными метода высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ).

При расчетах данных малоуглового рассеяния были учтены особенности исследуемых веществ, т.к. они являются слабоупорядоченными, то необходимо учитывать уровень тепловых флуктуаций плотности I_p . Методика определения I_p основана на построении зависимости $q^4 I$ от q^4 . При больших q наблюдается линейная зависимость (или осцилляции вокруг прямой), по тангенсу угла наклона которой определяется I_p при $q = 0$ [Василевская, Антропова, 2009]. Далее приведены результаты с вычетом из исходных данных компоненты I_p согласно методике в работе [Голубев и др., 2016].

На рис. 4.4 представлены экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния излучения от модуля вектора рассеяния ударно преобразованного и первичного УВ в двойных логарифмических координатах. Для оценки доступных к исследованию размеров неоднородностей используется соотношение между модулем вектора рассеяния излучения и размерами неоднородности. В проведенных экспериментах рассеяние определяется неоднородностями с размерами в интервале R от 1 до 90 нм.

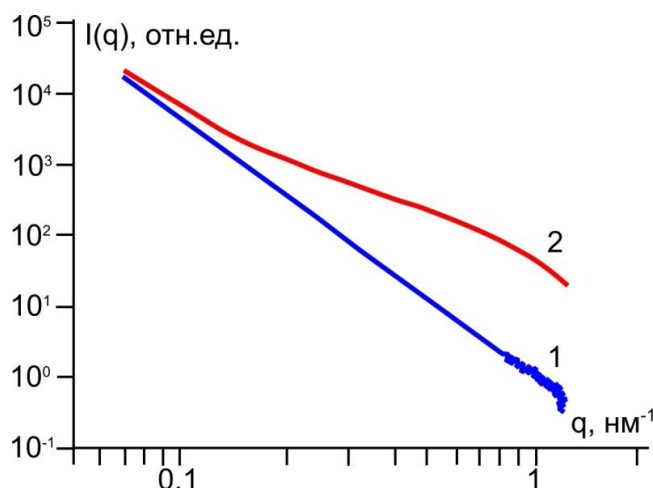


Рис. 4.4. Кривые малоуглового рассеяния синхротронного рентгеновского излучения в двойном логарифмическом масштабе в относительных единицах по оси ординат: 1 – первичное УВ; 2 – метаморфизованное УВ [Уляшев и др., 2018b]

Зависимости $K(q) = q^2 \cdot I$ от волнового вектора q , показаны на рис. 4.5. Максимумы на зависимости Кратки формируются за пределами влияния

области межчастичной интерференции, и по их положению q_m можно более корректно оценивать размеры рассеивающих объектов, оценивая радиус инерции R_g по выражению (3.5) [Glatter, Kratky, 1982; Василевская, Антропова, 2009; Голубев и др., 2016].

Формы кривых на графике Кратки у обоих образцов различны, у образца метаморфизованного УВ наблюдается сглаженная куполообразная зависимость с выраженным одним максимумом $q_m = 0.53 \text{ нм}^{-1}$. Это свидетельствует о присутствии в образце полидисперсных систем рассеивающих объектов, на фоне которых выделяются объекты преимущественного размера. Для образца первичного УВ, характерен равномерный спад без явно выраженного максимума. Это свидетельствует об отсутствии в образцах полидисперсных рассеивающих объектов преобладающего размера в данном диапазоне.

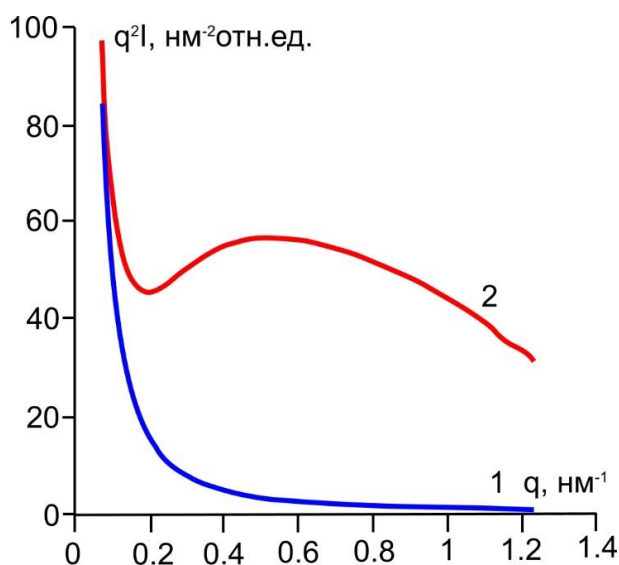


Рис. 4.5. Зависимости Кратки для образцов в относительных единицах по оси ординат: 1 – первичное УВ; 2 – метаморфизованное УВ [Уляшев и др., 2018b]

При определении радиуса инерции R_g методом Гинье систематическая ошибка в определении радиуса инерции зависит от максимального значения q_m , до которого наблюдается прямолинейная зависимость в координатах $\ln(I)$ от q^2 . При $q_m \cdot R_g < 1$ ошибка составляет несколько процентов, а при значениях

$q_{max} \cdot R_g = 1.5-2$ возрастает до 20-30 %. В случае, когда $q_m \cdot R_g > 2$, расчеты являются некорректными [Свергун, Фейгин, 1986; Голубев и др., 2016], и не могут быть использованы. Результаты расчетов размеров рассеивающих объектов для обоих методов определения R_g приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Геометрические параметры рассеивающих объектов в УВ, определенные методами Гинье, Кратки и по данным программы SAXSFit [Уляшев и др., 2018b]

Тип вещества	Размер рассеивателя по Гинье, 2R, нм	Размер рассеивателя по Кратки, 2R, нм	Размер рассеивателя по программе SAXSFit, 2R, нм
Метаморфизованное стеклоподобное УВ	5.8	8.2	7.2

Характер кривых МУР и графики Кратки указывают на полидисперсность размеров рассеивающих объектов. Поэтому при интерпретации данных МУР использована модель логнормального распределения рассеивающих объектов. В данной модели удалось получить стабильное решение только для метаморфизованного УВ, описываемого одной фракцией рассеивающих объектов. Для первичного УВ решение нестабильно и центр логнормального распределения определяется с большой ошибкой. На рисунке 4.6 приведено логнормальное распределение 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.

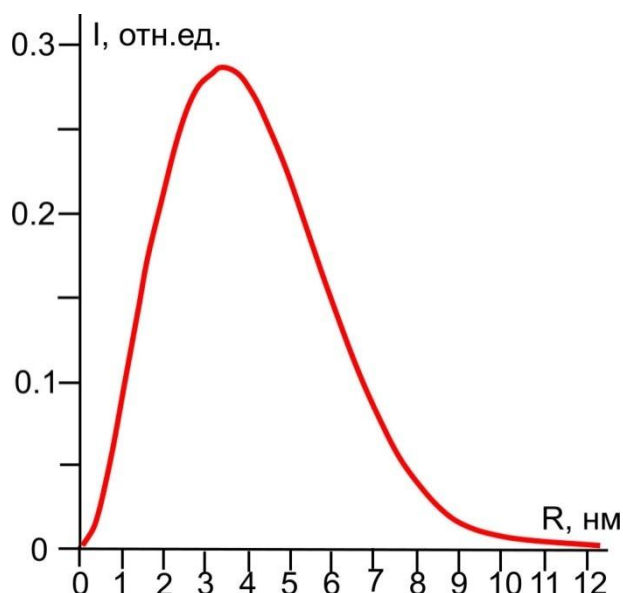


Рис. 4.6. Логнормальное распределение рассеивающих объектов по размерам для образца метаморфизованного УВ [Уляшев и др., 2018b]

Величины рассеивающих объектов ударно-метаморфизованного УВ, полученные независимым анализом графиков Кратки и Гинье, а также функцией распределения полидисперсных сфер при помощи программы *SAXSFit*, которые имеют 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, рассчитанных по методу Гинье, с данными методов Кратки и функцией распределения. Этот разброс может быть связан со сложностью выделения прямолинейных участков на графике Гинье для сильно полидисперсных распределений, и соответственно с высокой ошибкой получаемых значений. Оценки радиуса инерции при анализе зависимости Кратки и функции распределения по размерам являются значительно более устойчивыми к наличию примеси полидисперсных частиц [Свергун и др., 2011].

В случае первичного УВ нам не удалось определить параметры рассеивателей ни одним из методов. Отсутствие характеристических признаков для методов Кратки и Гинье, свидетельствует о том, что в образце нет доминирующих рассеивающих объектов с радиусом от 1 до 90 нм,

определяемых с помощью малоуглового рассеяния. Видимо, распределение рассеивателей по размерам в этом диапазоне существенно отличается от логнормального, а вклад в рассеяние от структурных элементов атомарного размера является преобладающим в этой области.

При анализе малоуглового рассеяния уровень структурной информации определяется главным образом природой рассеивающих объектов. Для полидисперсных соединений за счет разных форм-факторов частиц метод дает усредненные общие характеристики и распределение рассеивающих частиц по размерам, форме и строению [Свергун и др., 2011]. В основном рассеяние происходит на неоднородностях электронной плотности, то есть существенный вклад имеет величина контраста рентгеновской плотности между рассеивающими объектами и вмещающей их матрицей. При сильном отличии плотности частицы от матрицы ($\Delta\rho = \rho - \rho_0$) их форма четко проявляется на основном фоне. При слабом контрасте ($\rho \sim \rho_0$) основной вклад в кривую МУР вносят уже не столько форма рассеивающих объектов, сколько неоднородности их строения. Поэтому контраст является одной из важнейших характеристик образцов при исследованиях МУР. В нашем случае углеродистые вещества, имеющие не более нескольких процентов примесей, в данном контексте могут быть отнесены к фазово-однородным веществам. Слабый контраст наноструктурных элементов углеродных веществ в рентгеновском излучении затрудняет получение структурной информации. Следовательно, и поры, и частицы могут давать одинаковые кривые рассеяния [Glatter, Kratky, 1982].

Таким образом, вопрос о том, рассеяние на каких объектах мы наблюдаем для слабо упорядоченных УВ, корректно можно решить только с привлечением данных независимых методов. К методам, позволяющим наблюдать структурные элементы в нанометровом диапазоне размеров, относится высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия. Результаты применения метода ВРПЭМ при изучении наноструктур

углеродных веществ опубликованы во многих работах [Уляшев и др., 2018; Shumilova et al., 2018; Zhao et al., 2014].

Прямые наблюдения наноструктурных особенностей ударно-метаморфизованного УВ методом ВПРЭМ показывают, что в качестве рассеивающих объектов размерами до десятка нанометров могут рассматриваться частицы, сформированные пакетами графеновых слоев (рис 4.7). На ВРПЭМ-изображениях видны различия в формах и размерах, однако оценить форму частиц в данном диапазоне размеров затруднительно, так как мы наблюдаем многочисленные хаотические пересечения слоев. По ним невозможно корректно отследить, имеются ли у данного рассеивающего объекта границы раздела с соседними объектами, без чего не будет соблюдаться условие для рассеяния излучения на неоднородностях. Можно предположить, что в качестве границы раздела может выступать и фазовый контраст между пачками графитоподобных слоев и связующими (межглобулярными) слоями турбостратного углерода.

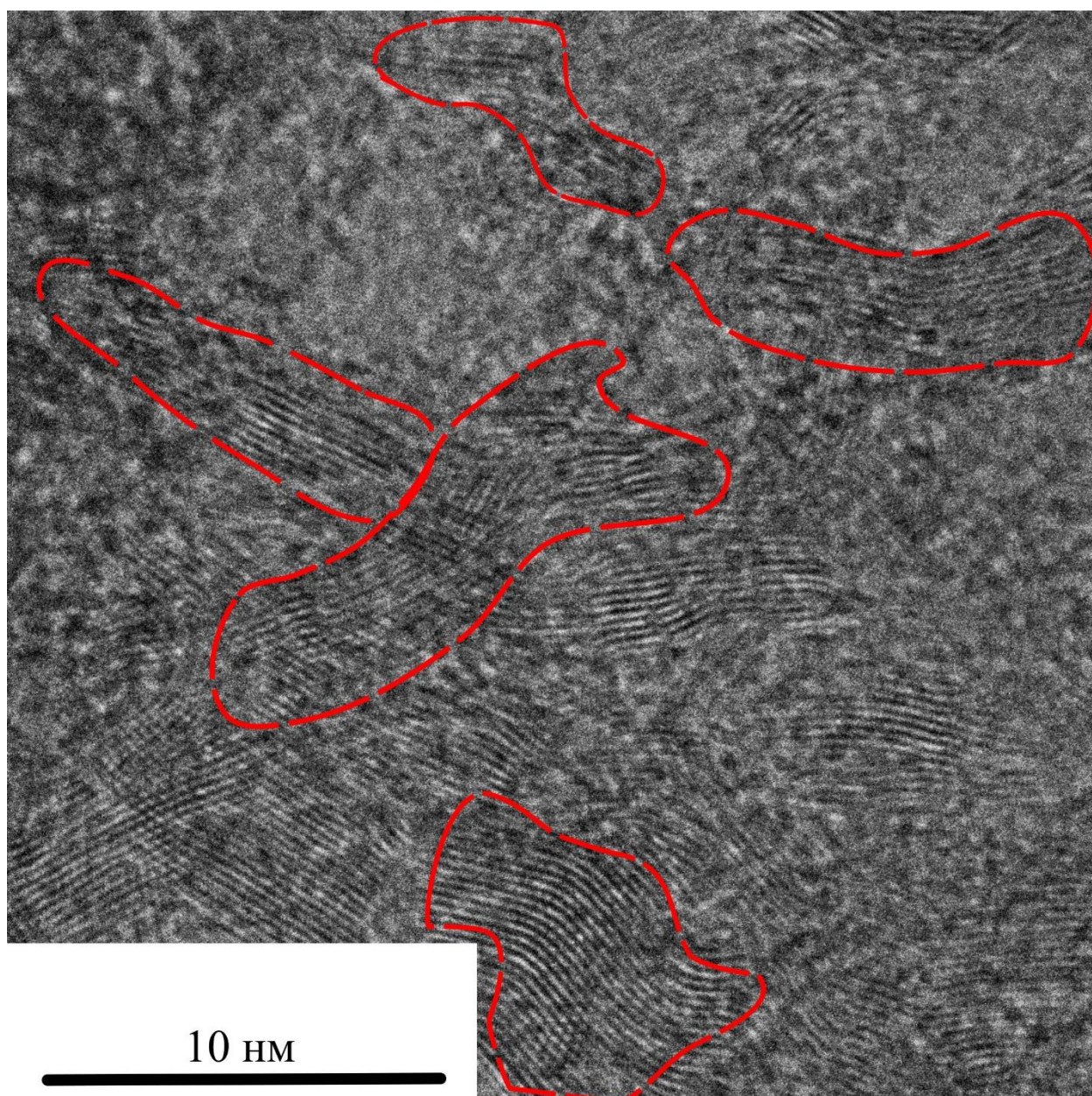


Рис. 4.7. Изображение ВРПЭМ образца ударно-метаморфизованного УВ. Выделены потенциальные рассеивающие объекты – пакеты графеновых слоев

Судя по ВРПЭМ-изображениям, в основном объеме ударно-метаморфизованного УВ рассеивающими объектами с размерами около 4-8 нм являются пакеты графеновых слоев (рис. 4.7). 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 пор в малоугловое рассеяние синхротронного излучения и установить характерный размер рассеивателей, который хорошо согласуется с 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. По всей видимости, для его описания будет более корректно применение фрактальной модели. На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что основная масса УВ осадочных пород при импактном метаморфизме претерпевает интенсивные преобразования на наноуровне с образованием нанопористой структуры.

4.3. Детальная характеристика углеродных фаз концентратов

4.3.1. Алмаз. Карские алмазы, извлеченные из химического концентрата, встречаются в виде поликристаллических зерен размерами до 300 мкм (рис. 4.8). На основании морфологических особенностей алмазы разделены на две основные разновидности: апоугольные алмазы «сахароподобные» (плотные и рыхлые), а также «псевдоморфозы по органическим реликтам» [Shumilova et al., 2018].

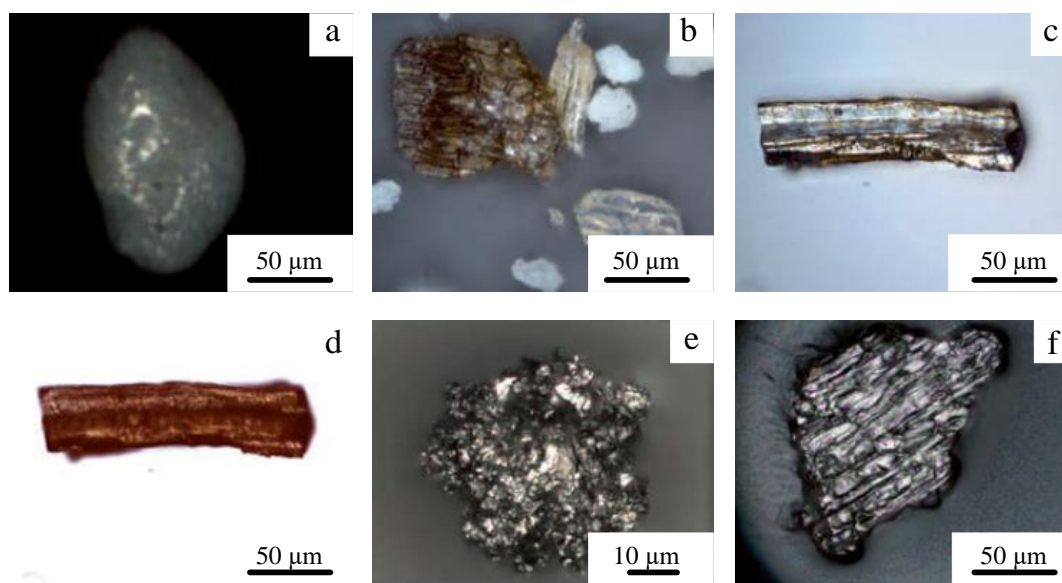


Рис. 4.8. Изображения разновидностей импактных углеродных веществ по углю, отобранные из концентрата (неполяризованный отраженный свет): а – светло-серый, полностью кристаллический, плотный «сахароподобный» алмаз с округлой формой; б – алмазные параморфозы по органике и рыхлые «сахароподобные» частицы; с – алмазная «псевдоморфоза по органическому реликту»; д – то же самое, что и (с) на просвет; е – графитовый агрегат; ф – стеклоподобный углерод [Shumilova et al., 2018].

«Сахароподобные» алмазы. Данный тип импактных алмазов имеет в основном неправильную форму (рис. 4.9а–с), им не характерна слоистая текстура, как, например, для алмазов Попигайской астроблемы, которые образовались по графиту [Масайтис, 1998]. По предварительным оценкам в изученных метаморфизованных горных породах Карской астроблемы «сахароподобные» алмазы имеют концентрацию около 85 карат на тонну [Shumilova et al., 2018]. В целом они чаще белого цвета, но могут также иметь серый, иногда серо-синий и коричневатые оттенки. Данные импактные алмазы обычно имеют оптически узнаваемую микрозернистую «сахароподобную» поверхность с оптически заметным жирным блеском, «алмазный» блеск отсутствует [Shumilova et al., 2018].

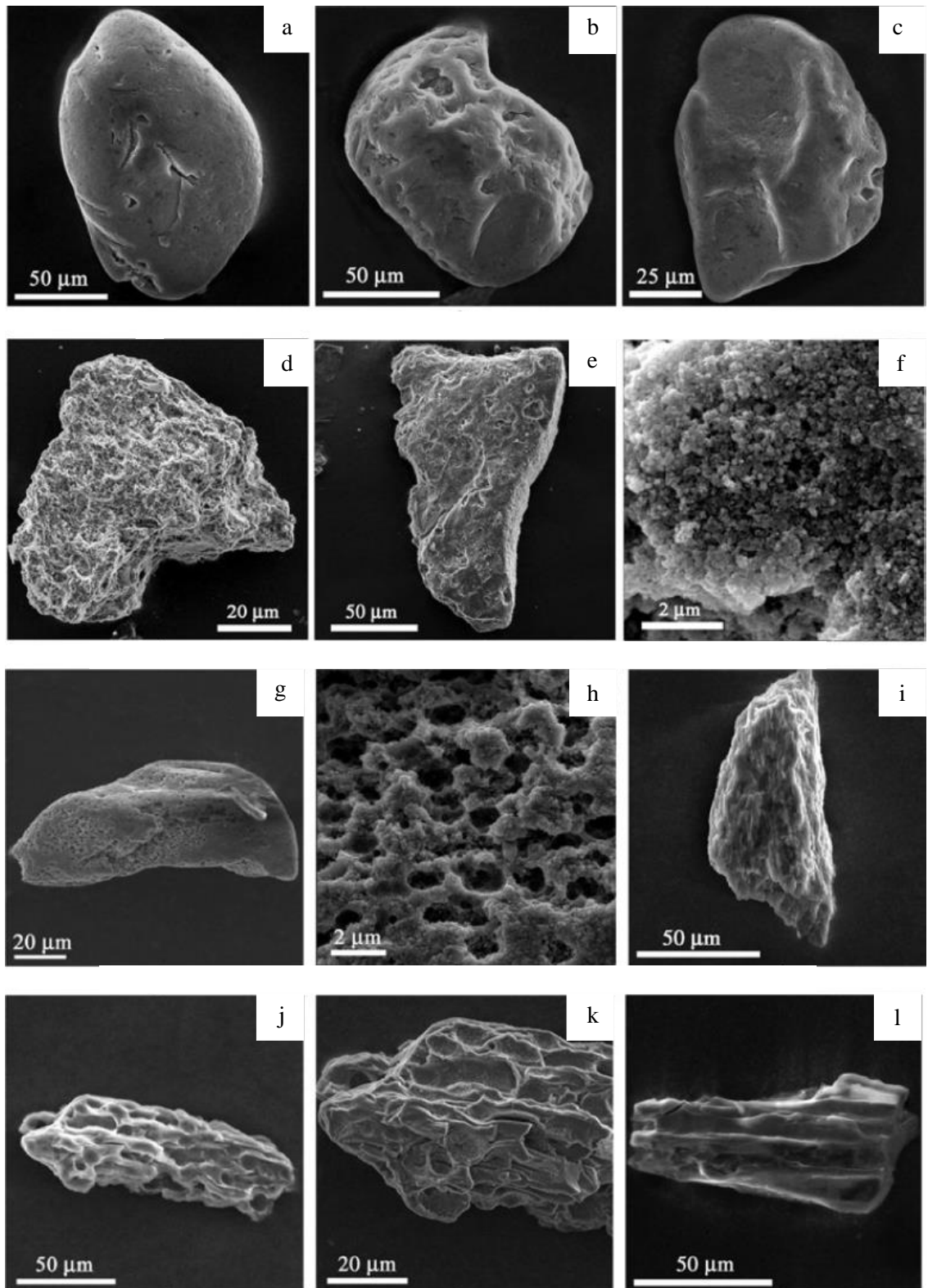


Рис. 4.9. СЭМ-изображения разновидностей импактных апоугольных алмазов: а – плотное округлое зерно с глубокими трещинами; б – каплеобразное зерно; с – зерно с округлыми краями и гладкой поверхностью; д – рыхлая «сахароподобная» частица неправильной формы; е – белая рыхлая «сахароподобная» частица с увеличенным фрагментом (f). г – «сахароподобный» алмаз с микропористой структурой и крупный план (h). Коричневые алмазные параморфозы по органике: и – алмаз с волокнистой

морфологией; j – алмазная параморфоза по органическим остаткам с отпечатками фрагментов пирита, крупный план (к). l – алмазная параморфоза с морфологическими особенностями органического вещества [Shumilova et al., 2018].

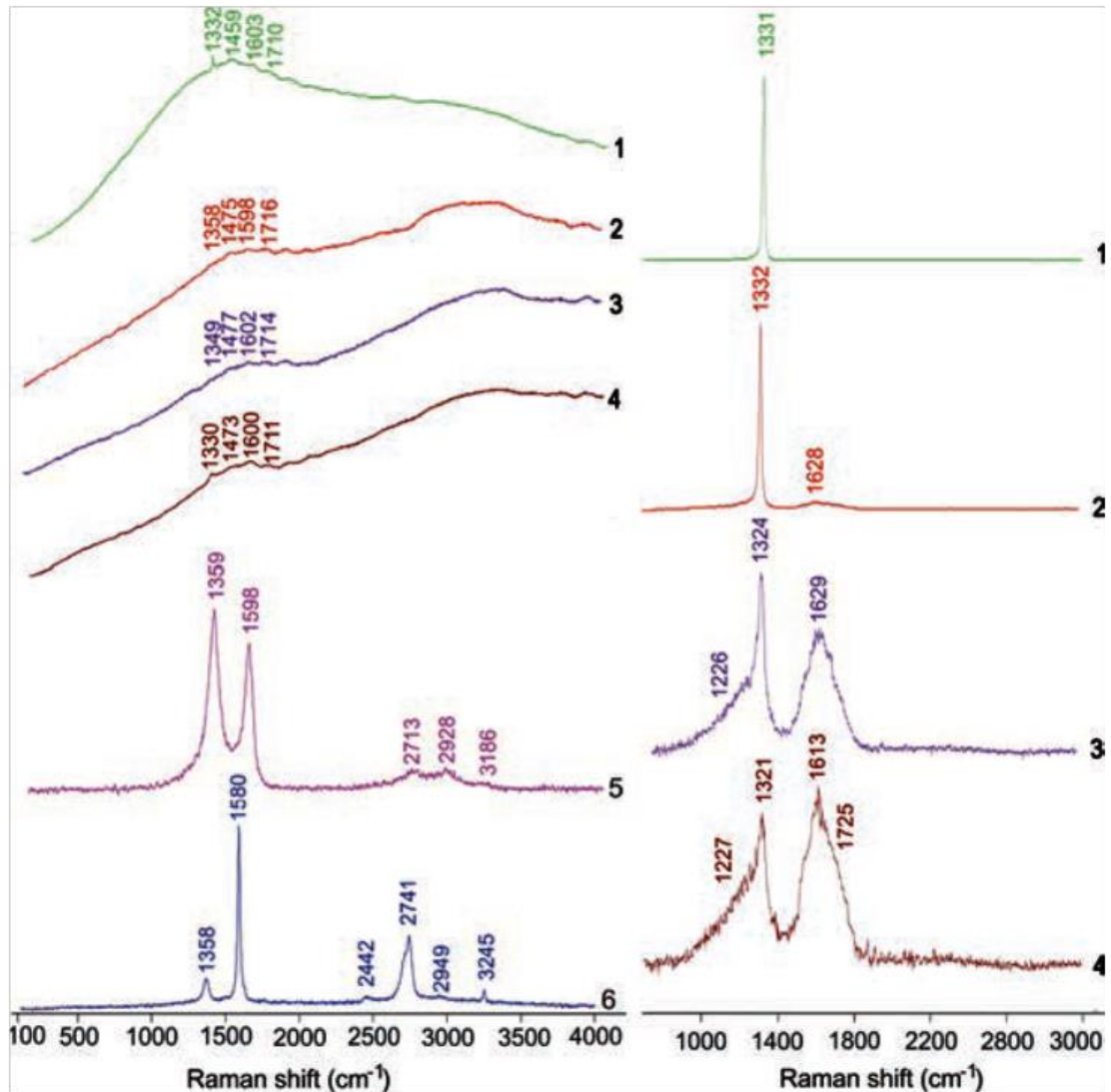


Рис. 4.10. КР-спектры для различных импактных УВ Карской астроблемы. Левая колонка – спектры видимого лазерного возбуждения ($\lambda=488$ нм), правая колонка – спектры УФ-лазерного возбуждения ($\lambda=244$ нм). Спектры белых «сахароподобных» алмазов: (1) плотные, (2) рыхлые. Спектры (3) и (4) соответствуют менее упорядоченным коричневым алмазам. (5) спектр от стеклоподобного углерода. Спектр (6) соответствует графиту [Shumilova et al., 2018].

Исследования методом КР-спектроскопии при возбуждении комбинационного рассеяния видимым лазерным излучением (рис. 4.10, левый столбец, спектры 1-4) показывают, что «сахаристые» алмазы

характеризуются высокой люминесценцией [Shumilova et al., 2018]. В спектрах комбинационного рассеяния, полученных с помощью УФ лазерного возбуждения алмазная полоса соответствует T_{2g} в стандартном положении 1332 см^{-1} , ширина полосы на половине максимума (FWHM) около $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$. В спектрах, регистрируемых с использованием видимого лазерного возбуждения, полоса около 1600 см^{-1} принадлежит G-полосе sp^2 -углерода; полосы $1450\text{--}1475$ и 1710 см^{-1} наблюдаются как особенности люминесценции.

Среди светлых плотных импактных алмазов разных оттенков, встречаются «рыхлые» индивиды «сахароподобного» алмаза, они непрозрачные, матовые, без блеска, представлены поликристаллическими агрегатами. Данный тип зерен имеет неправильную угловатую форму, без явных кристаллографических особенностей. При возбуждении комбинационного рассеяния видимым лазером наблюдается интенсивная люминесценция, полностью перекрывающая линию алмаза в спектре (рис. 4.10, спектр 2 слева). Только с помощью УФ рамановской спектроскопии удалось подтвердить, что белые рыхлые матовые углеродные микрозерна - это действительно поликристаллические алмазы (рис. 4.10, спектр 2, правый столбец).

«Псевдоморфозы алмаза по органическим реликтам». В ходе наших исследований, кроме белых алмазов были выявлены коричневые, которые характеризуются как оптически прозрачные, имеющие поверхность со стеклянным блеском. Морфологической особенностью данных зерен, по данным оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (рис. 4.9с – d, рис. 4.9i – 1), является сохранность реликтовых фрагментов и клеточной структуры органического вещества, таким образом можно утверждать, что данный тип алмазов является параморфозой по органике. Наибольшая концентрация данного типа алмазов сосредоточена в кластогенных расплавных фрагментах в зювите, содержащих до $200\text{--}300$

частиц на 5 г образца расплавленного фрагмента из зювита (до несколько тысяч карат на тонну, как отмечено выше) [Shumilova et al., 2018].

В проходящем поляризованном свете при скрещенных николях алмаз параморфоз по органике оптически анизотропен. Высокий фон люминесценции в видимом диапазоне возбуждающего лазерного излучения часто скрывает рамановскую полосу алмаза 1332 см^{-1} (рис. 4.10, спектры 3, 4), что затрудняет его диагностику. Однако в некоторых случаях алмазная линия все же проявляется в данном типе алмазов, несмотря на высокую люминесценцию (рис. 4.10, спектр 4 слева). Для всех типов карских алмазов характерна аналогичная интенсивная люминесценция.

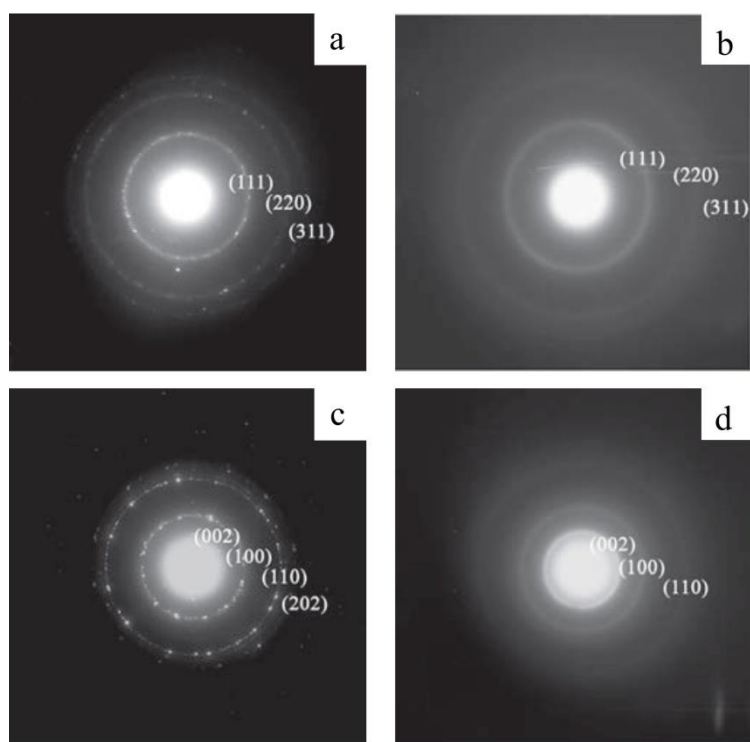


Рис. 4.11. Данные электронной дифракции импактных углеродных веществ Карской астроблемы: а – «сахароподобный» алмаз $d_{111} = 2.06\text{ \AA}$, $d_{220} = 1,27\text{ \AA}$, $d_{311} = 1,07\text{ \AA}$; б – нанополикристаллический алмаз $d_{111} = 2.05\text{ \AA}$, $d_{220} = 1,25\text{ \AA}$, $d_{311} = 1,06\text{ \AA}$; в – поликристаллический графит $d_{100} = 2.11\text{ \AA}$, $d_{110} = 1.23\text{ \AA}$, $d_{112} = 1,155\text{ \AA}$; д – стеклоподобный углерод, диффузные кольца, указаны максимумы $d_{002} = 3.38\text{ \AA}$, $d_{100} = 2.07\text{ \AA}$, $d_{110} = 1,23\text{ \AA}$ [Shumilova et al., 2018].

УФ рамановская спектроскопия оказалась более информативной для фазовой диагностики, она четко демонстрирует алмазную природу

параморфоз по органике (Рис. 4.10, правая колонка). Данный тип алмазов характеризуется существенным сдвигом алмазной полосы в КР-спектре ($1317\text{--}1326\text{ см}^{-1}$) относительно стандартного значения 1332 см^{-1} [Shumilova et al., 2018] и широкой вариативностью FWHM около $40\text{--}60\text{ см}^{-1}$, что характерно для нанокристаллического алмаза [Yoshikawa et al., 1993, 1995; Prawer et al., 2000; Ferrari and Robertson, 2004; Piscanec et al., 2005; May et al., 2008]. Смещение полосы в сторону уменьшения относительного волнового числа может происходить из-за нагрева образца лазером. При этом нагрев поликристаллического материала будет существенно больше, чем монокристаллического [May et al., 2008; Исаенко, Шумилова, 2011].

Просвечивающая электронная микроскопия подтвердила принадлежность коричневых «псевдоморфоз по органике» к алмазному веществу. Электронограммы коричневых алмазов характеризуются тремя кольцами, соответствующими плоскостям кубического алмаза (111), (220) и (311) (рис. 4.11b).

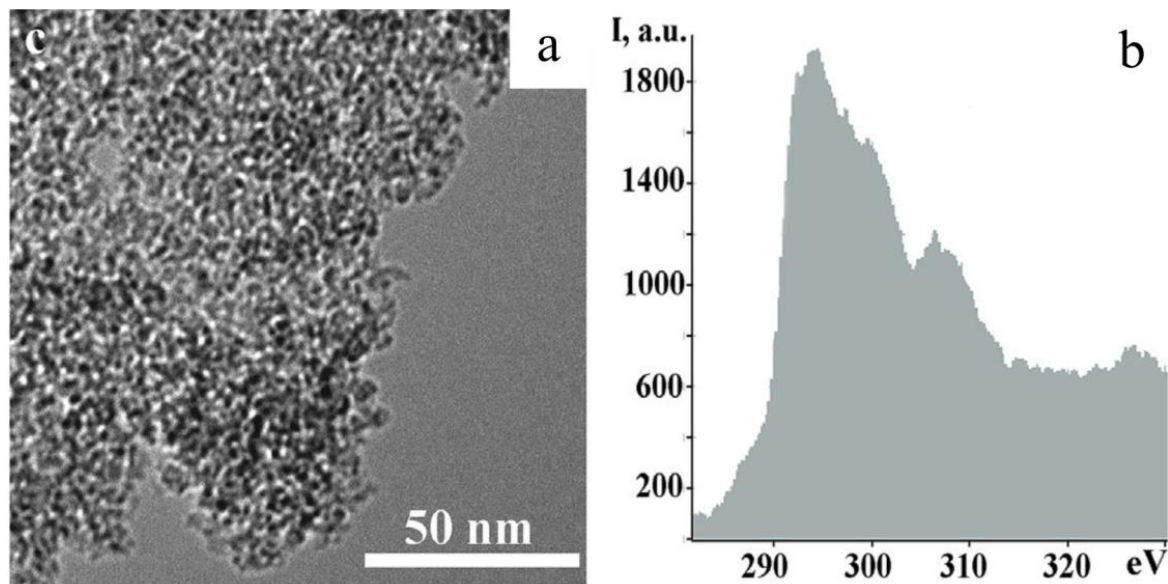


Рис. 4.12. Данные ВРПЭМ наноструктуры алмазной «псевдоморфозы»: а – особенности наноструктурного строения; b – EELS спектр [Shumilova et al., 2018].

По данным ВРПЭМ наноструктурные особенности обнаруженного природного импактного углеродного вещества определяют его как плотные алмазные агрегаты, состоящие из кластеров размерами 2-5 нм, имеющие sp^3

гибридизацию (рис. 4.12). Такой природный алмазный агрегат (рис. 4.10, спектры 3, 4, правый столбец) [Shumilova et al., 2019] по своим спектроскопическим характеристикам в полной мере соответствует синтетическому «ультрананокристаллическому алмазу» [Popov et al., 2017; Popov et al., 2019; Williams, 2006]. Новой разновидности природного алмаза присвоено собственное название «карит» по месту его первой находки на р. Кара (Пай-Хой, Россия), более подробное описание приведено в нашей работе [Shumilova et al., 2020].

Согласно теоретическим оценкам и экспериментальным данным «ультрананокристаллический алмаз» имеет уникальные свойства. Ранее учеными ФГБНУ ТИСНУМ и НИТУ МИСиС у подобного синтезированного материала был теоретически определен модуль объемного сжатия, составляющий 607 ГПа, который существенно выше, чем у крупных кристаллов алмаза (443 ГПа) и близок свойствам ультратвердого фуллерита (600-1000 ГПа) [Popov et al., 2017; Popov et al., 2019].

По данным АСМ исследований все импактные апоугольные алмазы представлены в виде наноразмерных индивидов разного размера и формы (рис. 4.13).

«Сахаристые» алмазы (рис. 4.13а и б) характеризуются наноразмерными кристаллитами размерами 20–40 нм, которые в свою очередь плотно объединены в более крупные скопления, достигающие размеров 80–100 нм, или же образующие сплошные агрегаты.

Алмазные «псевдоморфозы» по органике имеют поверхность с плохо различимыми морфологическими особенностями, размером несколько десятков нанометров (рис. 4.13е и ф). В другом случае алмазы содержат небольшие октаэдрические кристаллиты со средним размером около 110 нм (рис. 4.13с и d).

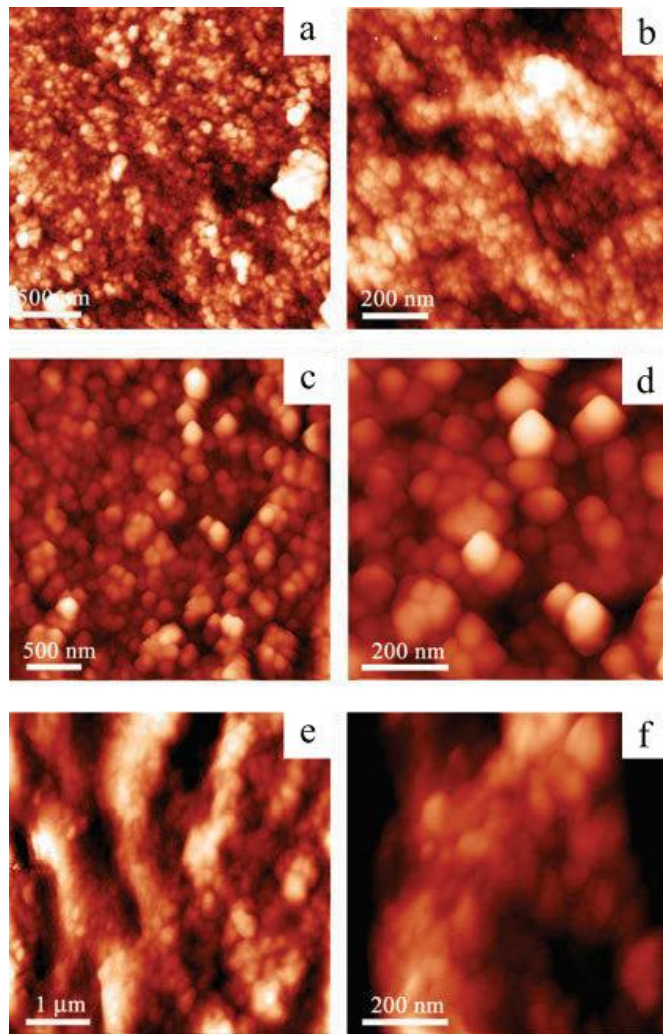


Рис. 4.13. Наноразмерные особенности апоугольных алмазов по данным АСМ: а, в – белый «сахароподобный» плотный алмаз неправильной формы, состоящий из алмазных нанокристаллических агрегатов; с, д – коричневые алмазные параморфозы по органическим реликтам с мелкими, но четко выраженными октаэдрическими наноразмерными кристаллитами; е, ф – алмазные параморфозы с неразличимой морфологией [Shumilova et al., 2018].

Все типы карских импактных алмазов характеризуются сильной шероховатостью на наноуровне, кристаллиты относительно друг друга располагаются плотно. Результаты АСМ соответствуют данным ПЭМ, показывая, что апоугольные алмазы представлены агрегатами, формирующимися из наноразмерных зерен, лишены какой-либо слоистой текстуры (рис. 4.13а).

4.3.2. Графит

В пробах встречаются довольно редкие частицы графита, являющиеся новообразованными при импактом процессе. Графит встречается в виде поликристаллических агрегатов (рис. 4.8е) размерами до нескольких сотен микрометров, отдельные микро- и наночастицы выявлены с помощью ПЭМ и КР спектроскопии. Частицы обычно имеют неправильную форму с уплощенной морфологией, отдельные зерна встречаются в виде агрегатов. Поликристаллическая природа частиц графита была установлена оптической микроскопией (рис. 4.8е), электронной дифракцией (4.11с) и спектроскопией комбинационного рассеяния света (рис. 4.10, спектр б).

Рамановский спектр ($\lambda=515$ нм) апоугольного графита характеризуется полосами первого и второго порядка. Полосами первого порядка являются D (1358 см^{-1}) и G (1581 см^{-1}), второй порядок представлен полосами D₄+D (2441 см^{-1}), 2D (2741 см^{-1}), D+G (2949 см^{-1}) и 2D₂ (3245 см^{-1}). По относительной интенсивности полосы D и FWHM полосы G оценивают размер кристаллитов [Worpenka and Pasteris, 1993; Ferrari and Robertson, 2004]. Область первого порядка (рис. 4.10, спектр б) состоит из интенсивной и узкой полосы 1581 см^{-1} графитовой моды E_{2g}(G) с FWHM 26 см^{-1} , что соответствует кристаллитам размерами $\sim 10\text{--}30$ нм. Полоса 1358 см^{-1} (D) характеризует степень дефектности графитового вещества.

Картина электронной дифракции (рис. 4.11с) представляет собой множественные точечные рефлексы от базисных плоскостей графита (002), (100), (110), (202). Кольцевой характер рефлексов, указывает на поликристаллическое состояние графита из импактитов.

4.3.3. Стеклоподобный углерод

Стеклоподобный углерод является наиболее распространенной разновидностью углерода, как по данным рентгенофазового анализа концентратов, так и по оптическим наблюдениям. Размер частиц составляет

до нескольких сотен микрометров, форма частиц неправильная, в виде обломков. Поверхность характеризуется стекляннным блеском (рис. 4.8f). Структурное состояние стеклоподобного углерода доказано с помощью высокоразрешающей Рамановской спектроскопии (рис. 4.10, спектр 5) и дифракции электронов (рис. 4.11d).

Рамановским спектрам ($\lambda=515$ нм) характерны полосы 1359 и 1598 см^{-1} , которые соответствуют D и G полосам sp^2 углерода, полосы второго порядка в области $2400\text{--}3300$ см^{-1} также принадлежат графитовому углероду. Эти спектроскопические особенности находятся в хорошем соответствии с промышленно производимым стеклоуглеродом [Harris, 1997; Shumilova et al., 2018; Shumilova et al., 2018].

Картина (рис. 4.11d) электронной дифракции отражает слабоупорядоченную структуру стеклоуглеродного вещества – имеет три широких кольца, которые соответствуют межплоскостным расстояниям 0.338 , 0.204 , 0.121 нм близким к графитовым рефлексам $0.335(002)$, $0.2036(101)$, $0.123(110)$ нм [Шумилова, 2003].

4.3.4. Карбин

Выше по данным синхротронных исследований нами было выявлено наличие в образцах sp -углерода в виде α - и β -карбина.

При детальном структурном исследовании анализируемых алмазных «псевдоморфоз» среди некоторых изученных фрагментов зерен мы нашли монокристаллические частицы, которые по составу и структуре можно отнести к карбину (рис. 4.14). В ходе изучения данных образцов довольно часто по результатам электронной дифракции в препаратах выявляются частицы с межплоскостными расстояниями 0.448 , 0.259 , 0.226 , 0.171 , 0.150 нм, которые полностью соответствуют α -карбину (рис. 4.14b). Все проанализированные частицы имеют монокристаллическое строение, характеризуются тонкими плоскими образованиями неправильной формы,

размеры составляют первые микрометры. По всей видимости, исследованные частицы являются обломками более крупных кристаллов.

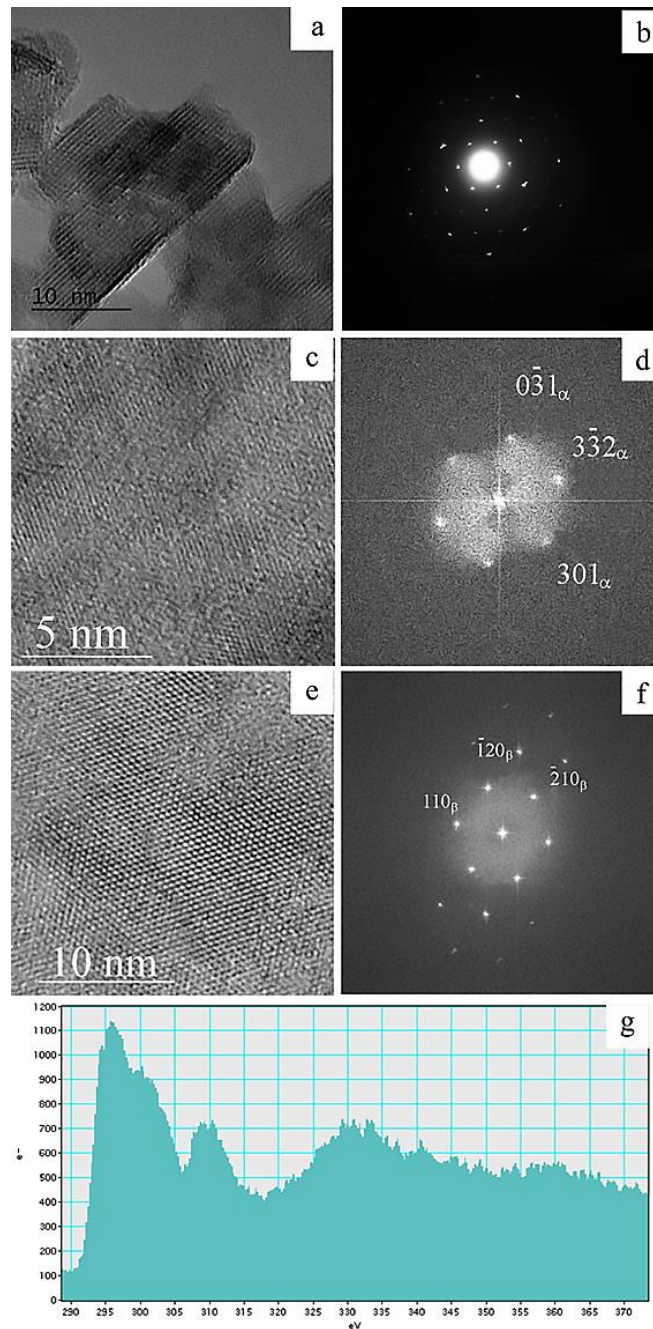


Рис. 4.14. Данные ВРПЭМ карбиновых индивидов: а – частица α -карбина; б – электронная дифракция с частицы соответствующая α -карбину; с – увеличенный фрагмент в высоком разрешении частицы α -карбина и d - соответствующее FFT с расшифровкой; е – увеличенный фрагмент в высоком разрешении частицы β -карбина и f – соответствующее FFT с расшифровкой; g - EELS спектр указывающий на углеродную природу данных частиц.

По данным ВРПЭМ частицы представлены продолговатыми образованиями протяженностью около 20 нм с расстоянием между атомарными слоями около 0.443 – 0.449 нм (рис. 4.14а). Подобные структуры описываются в литературе, как карбин, материал, который состоит из линейных углеродных цепей [Касаточкин и др., 1973; Сладков и др., 1972; Whittaker 1979; Heimann et al., 1984, Кудрявцев и др., 1993, 2010]. По данным энергодисперсионной спектроскопии частицы состоят из чистого углерода, спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) также указывает на углеродную природу данных частиц (рис. 4.14g) и тип связи (гибридизацию).

Линейные углеродные цепочки с sp-гибридизацией могут содержать чередующиеся одинарные и тройные связи (полиин) или только двойные связи (поликумулен). Два типа цепочечных углеродных полиморфа, обладают разными параметрами элементарной ячейки: $a = 0.892$ нм; $c = 1.536$ нм (α -модификация) и $a = 0.824$ нм; $c = 0.768$ нм (β -модификация). На рис. 4.14с представлен α -карбин в атомарном разрешении с характерной ей FFT-картине (4.14d). На рисунке 4.14е показан также фрагмент углеродной частицы, Фурье-преобразование изучаемой области позволило идентифицировать решетку как β -карбин.

Обнаружение карбина имеет принципиальное значение и подлежит более детальному, и всестороннему исследованию, что являются темой для отдельной будущей работы.

4.3.5. Полифазные агрегаты

Как уже было сказано выше, в работе [Езерский, 1982; Езерский, 1986] было выделено УВ типа А, в последствии предложенное считать новой природной углеродной фазой, названной тогоритом. В.А. Езерский рассматривал его в качестве нового самостоятельного природного высокобарного углеродного полимера и предлагал отнести к новому минеральному виду. В своих работах В.А. Езерский отмечал необычные свойства данного вещества – частицы царапали стекло и оставляли черный

след на корундовой пластине, некоторые зерна имели твердость, превышающую твердость корунда. Структурное состояние УВ типа А было определено на основе рентгеновских исследований методом Лауэ, которое было описано, как некое вещество с промежуточным состоянием между углем и алмазом [Езерский, 1982; Езерский, 1986].

В ходе исследований нами установлено, что некоторые углеродные частицы действительно имеют специфические структурные характеристики. В работе [Shumilova et al., 2018] в ходе экспериментов было обнаружено, что некоторые углеродные частицы представляют собой плотные срастания стеклоподобного углерода с импактным алмазом (рис. 4.15). Алмазная компонента в данном случае придает полифазному агрегату более высокую плотность и твердость, которая ранее была отнесена В.А. Езерским "тогориту" [Езерский, 1982].

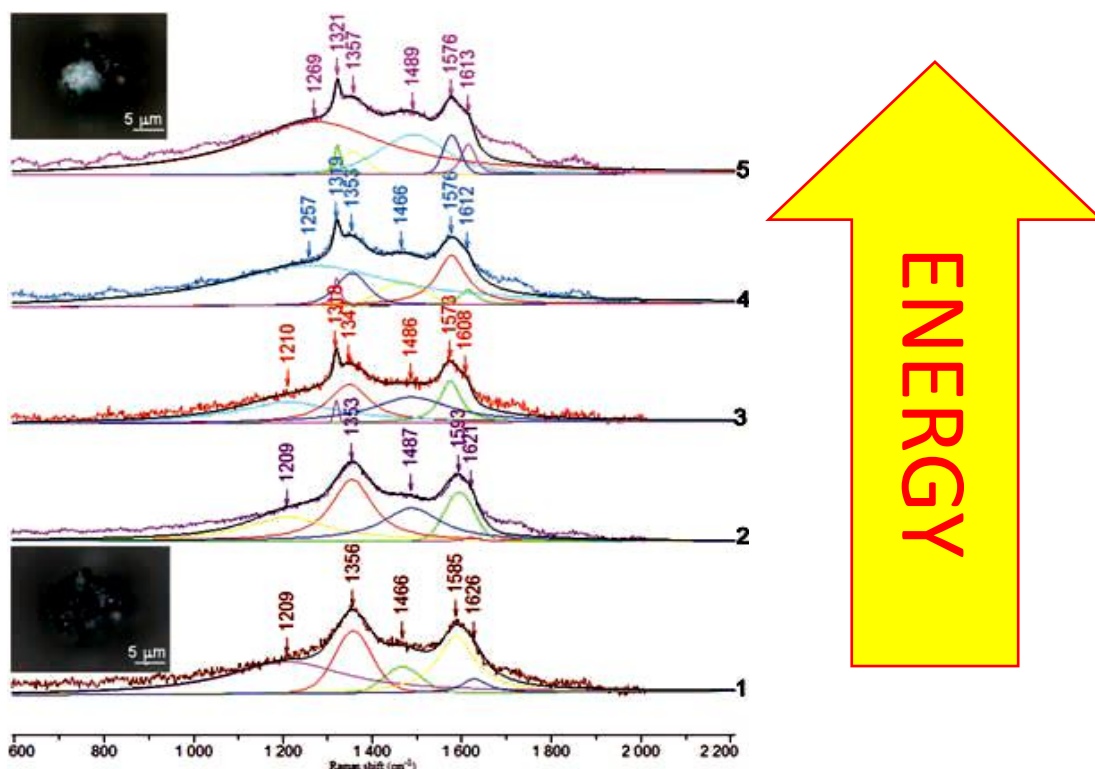


Рис. 4.15. Исследование методом КРС частиц соответствующих «тогориту». С постепенным увеличением мощности лазера от 1.2 мВт до 12 мВт [Shumilova et al., 2018]

Для изучения методами просвечивающей электронной микроскопии в данной работе из общей массы зерен (концентрата) были отобраны частицы, соответствующие по внешним признакам веществу типа А по классификации В.А. Езерского [Езерский, 1982] – «тогориту». Дальнейшая подготовка заключалась в приготовлении каждого препарата из отдельно взятого зерна путем деликатного механического измельчения зерен между двумя предметными стеклами с контролем под бинокулярным микроскопом и их перемещения с каплей этилового спирта на углеродную ПЭМ пленку с отверстиями.

В процессе исследований препаратов, изготовленных из индивидуальных углеродных зерен, соответствующих по идентификационным признакам веществу типа А (тогориту) с применением ПЭМ установлено, что в исследованных агрегатах одновременно присутствуют несколько модификаций углерода – стеклоподобный углерод, алмаз и графит (рис. 4.16, таблица 4.5).

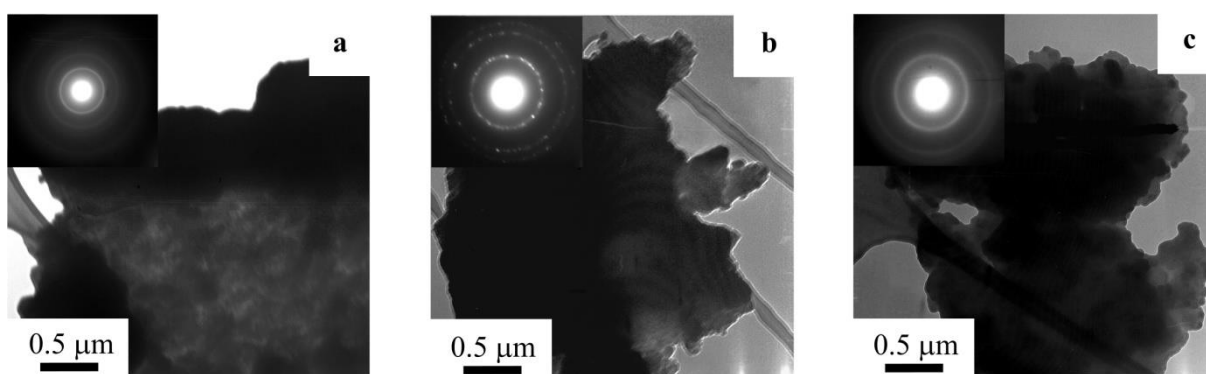


Рис. 4.16. Данные просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого поля и электронной дифракции фрагментов одной полифазной частицы: а – стеклоподобный углерод; б – поликристаллический графит; с– поликристаллический алмазный агрегат [Уляшев и др., 2018].

Проанализированные частицы стеклоподобного углерода в исследованном агрегате, по данным ПЭМ представлены обломками плавных очертаний с размерами от 1 до 10 мкм, без кристалло-морфологических

признаков, текстура обломков плотная. Фрагменты сложены глобулами размерами 70 – 100 нм (рис. 4.17). Дифракционная картина отражает слабоупорядоченную структуру вещества – имеет три широких кольца, которые соответствуют межплоскостным расстояниям 0.338, 0.204, 0.121 нм (таб. 4.5) близким к графитовым рефлексам 0.335(002), 0.2036(101), 0.123(110) нм [Шумилова, 2003].

Таблица 4.5. Данные электронной дифракции отдельных компонент углеродной полифазной частицы

Компоненты полифазной частицы	d, нм	Δd , нм	Справочные данные d, нм	hkl	Примечание
Стеклоподобный углерод	0.338	0.004	0.340*	002	Основная компонента
	0.204	0.003	0.207*	101	
	0.121	0.001		110	
Алмаз	0.208	0.003	0.205	111	Подчиненная компонента
	0.124	0.001	0.126	220	
	0.110	0.001	0.107	311	
Графит	0.335	0.004	0.337	002	– « –
	0.211	0.003	0.213	100	
	0.123	0.001	0.123	110	
	0.105	0.0005	0.105	201	
	0.083	0.0005	0.0827	116	

* - для стеклоуглерода марки СУ-2000.

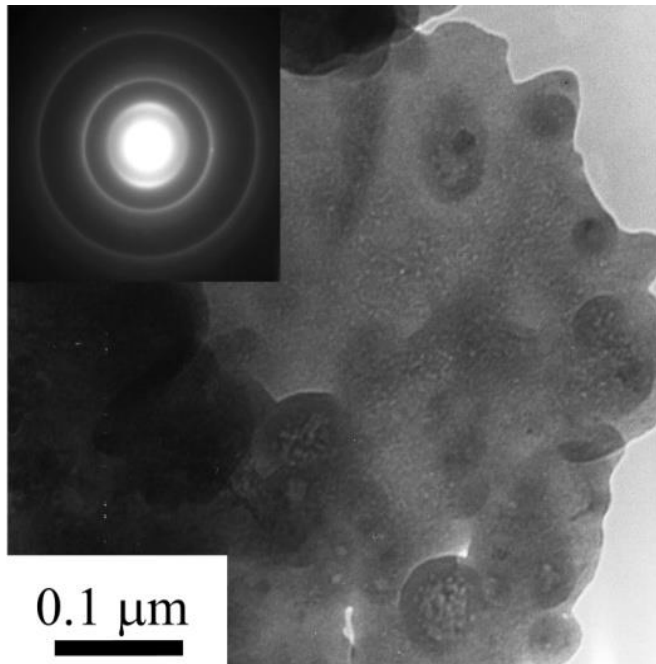


Рис. 4.17. Изображение фрагмента стеклоподобного углерода из полифазного агрегата в режиме светлого поля и соответствующая ему картина электронной дифракции [Уляшев и др., 2018].

При анализе снимков высокого разрешения нами обнаружено, что стеклоподобный углерод представлен несколькими типами наноструктур: многослойными графеноподобными изогнутыми лентами, луковичноподобными и полыми луковичноподобными образованиями (рис. 4.18).

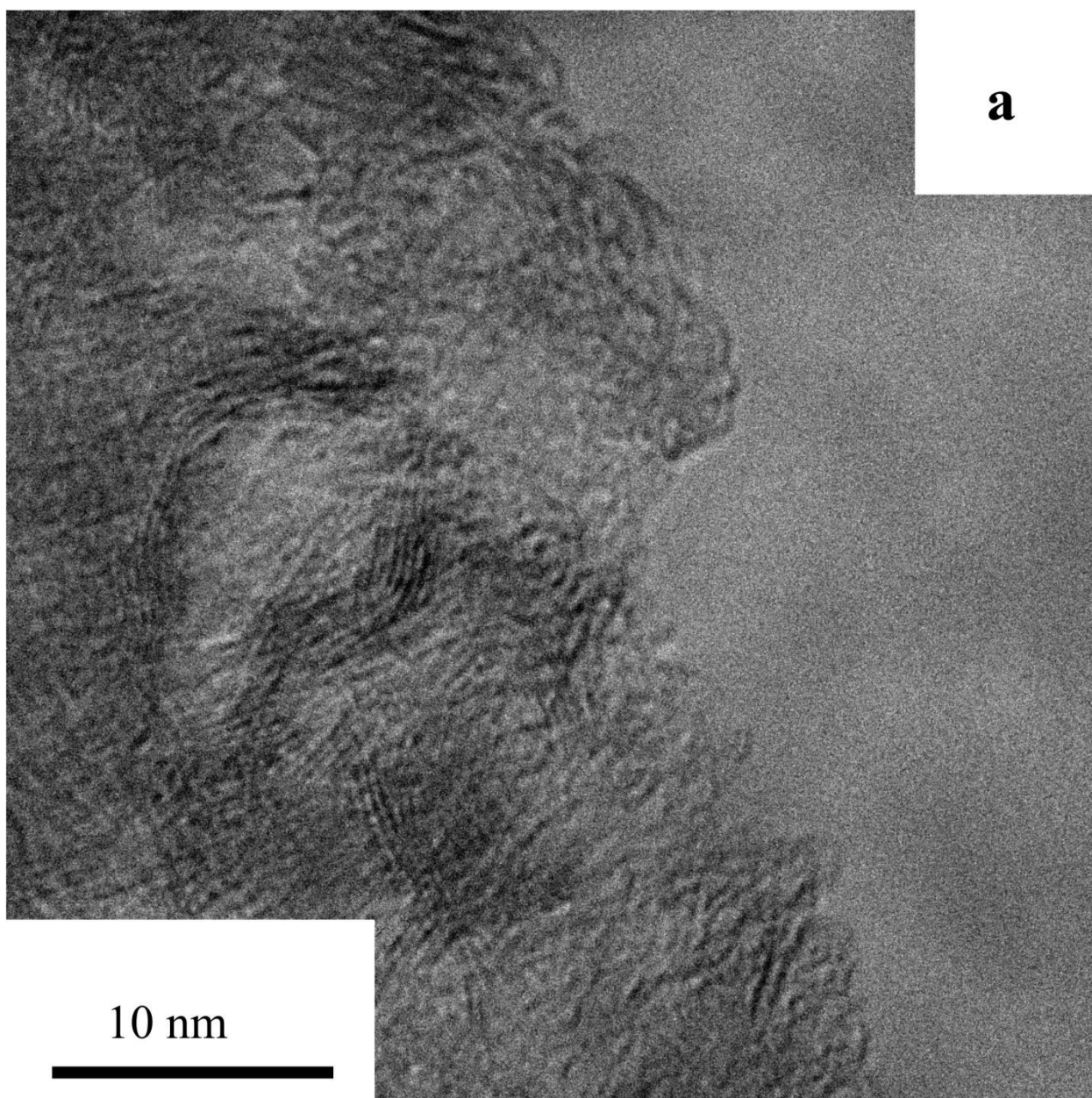
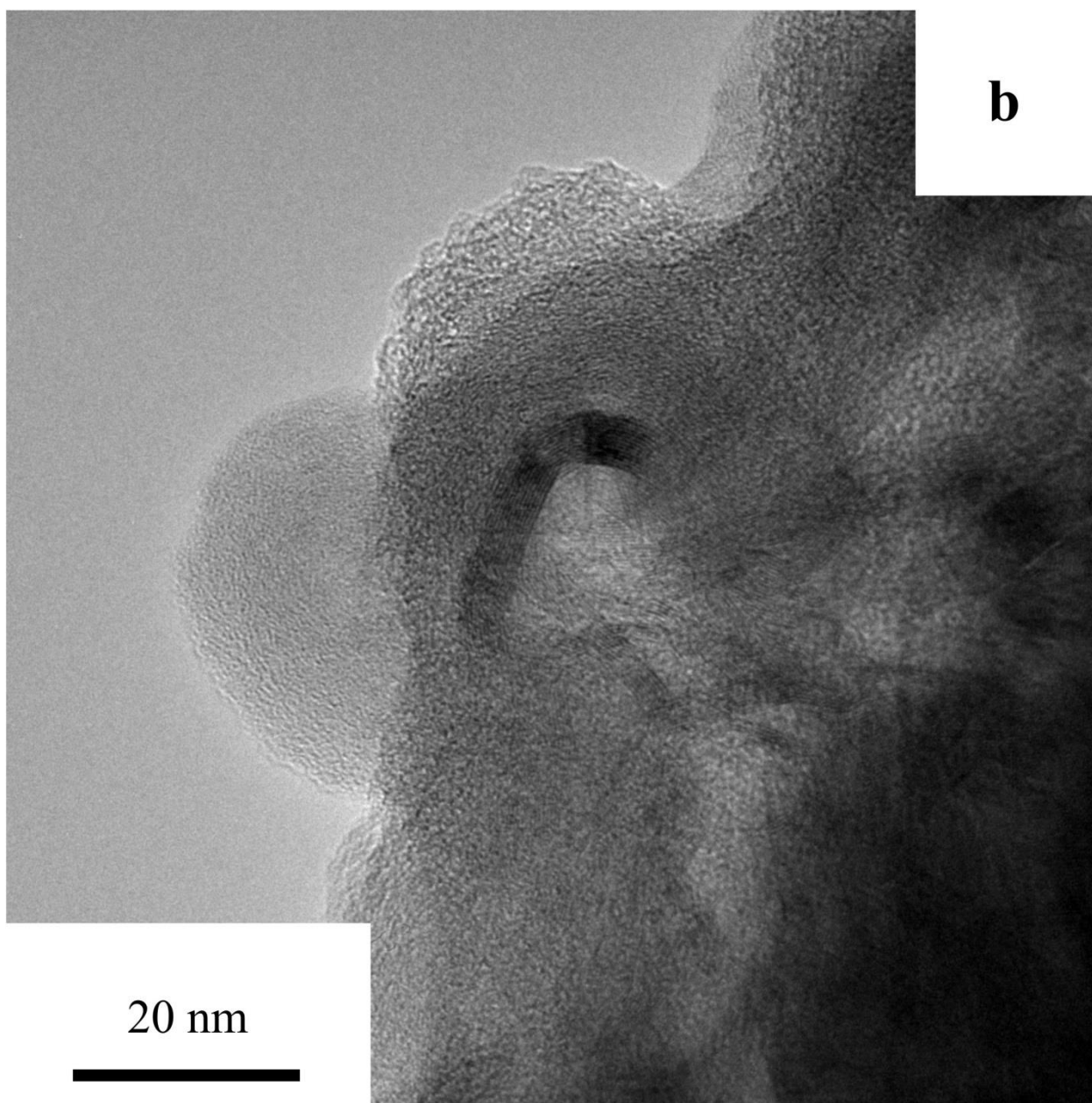
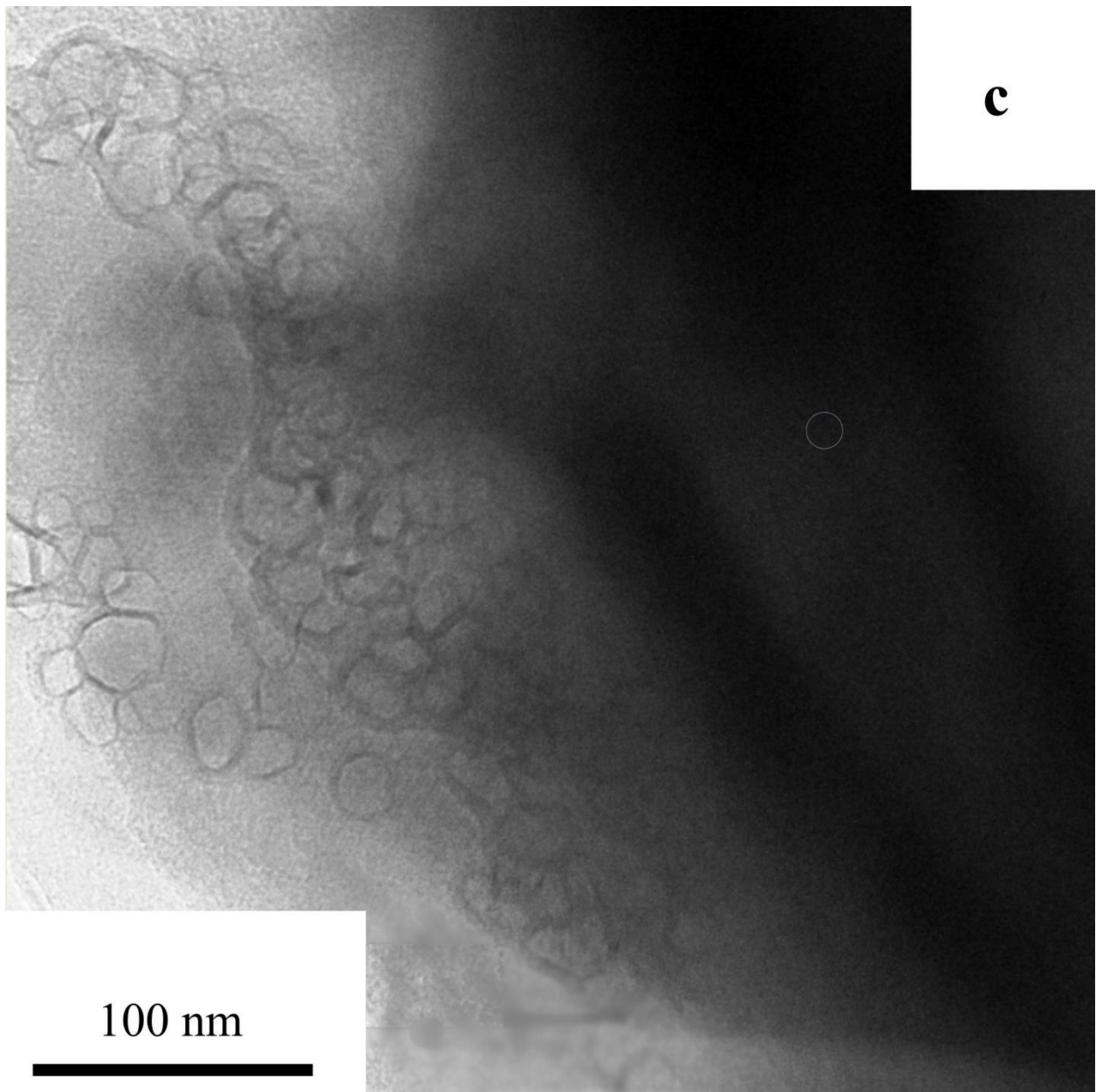


Рис. 4.18. Наноструктурные особенности стеклоподобного углерода: а – графеноподобные ленты; b – луковичноподобные структуры (onion-like carbon); c – полые луковичноподобные структуры (onion-like hollow carbon) [Уляшев и др., 2018].



Продолжение рисунка 4.18



Продолжение рисунка 4.18

Ленты представляют собой изогнутые, реже прямолинейные продолговатые многослойные (5 – 8 слоев) образования, расстояние между которыми составляет 0.338 – 0.340 нм (рис. 4.18а). На представленных изображениях в некоторых местах видны сшивки между графитоподобными структурами, возможно, что подобные лентообразные структуры есть не что иное, как плоскости сечения объемных пакетов параллельных графеновых слоев [Rotkin, 2002].

Луковичные структуры представляют собой наноразмерные углеродные структуры, образованные вложенными друг в друга углеродными сферами, сферическая «наноматрешка». Внешний диаметр луковичноподобных структур составляет от 15 до 70 нм (рис. 4.18b), количество слоев различно и зависит от диаметра образования. Помимо полнотельных луковичных структур, обнаружены также полые луковичноподобные структуры (рис. 4.18c) с размерами от 15 до 30 нм.

Графит в исследуемых образцах является новообразованным. Возможность преобразования слабоупорядоченного углерода в поликристаллический графит была ранее показана экспериментально [Корочанцев, 2004; Мартиросян, 2014; Уляшев и др., 2015].

Графит в карских импактитах по данным ПЭМ представлен уплощенными поликристаллическими частицами неправильной формы, размеры которых составляют первые микрометры (рис. 4.19a), на электронограммах имеется серия точечных рефлексов (таб. 4.5).

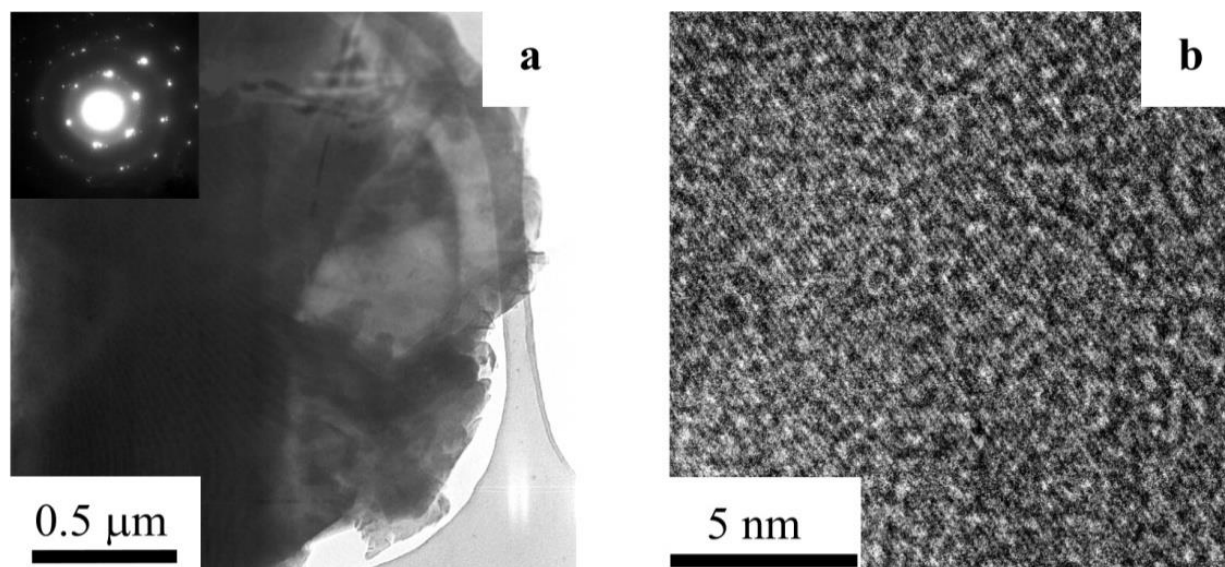


Рис. 4.19. Перекрытие новообразованного монокристаллического графита со стеклоуглеродом: а - изображение в «светлом поле» и электронная дифракция с данной области. Серия точечных рефлексов соответствует монокристаллическому графиту (межплоскостные расстояния приведены в таб. 1), широкие кольца относятся к

стеклоуглероду; b - снимок высокого разрешения, плоскость снимка соответствует базальной плоскости графита (002) [Уляшев и др., 2018].

Алмаз. В ходе исследований с помощью ПЭМ среди обломков полифазного агрегата нами был диагностирован поликристаллический алмаз, имеющий неправильные очертания с «зубчатыми» краями (рис. 4.20). При детальном рассмотрении выявляется, что алмазные фрагменты представляют собой агрегаты, сложенные наноразмерными кристаллитами, средний размер которых составляет около 70 нм (рис. 4.20), что хорошо согласуется с полученными ранее данными атомно-силовой микроскопии в работе [Shumilova et al., 2018]. Дифракционная картина (рис. 4.20) поликристаллического алмазного агрегата представлена точечными рефлексами и уширенными кольцами, которые с высокой точностью соответствуют алмазным рефлексам, данные приведены в таблице 4.4.

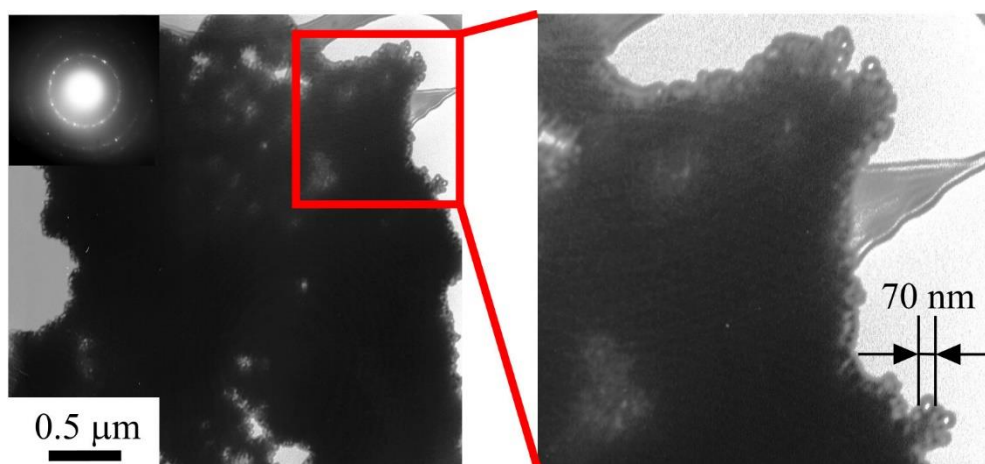


Рис. 4.20. Изображение алмазной частицы из полифазного агрегата в светлом поле и соответствующая картина электронной дифракции [Уляшев и др., 2018].

На рисунке 4.21 показано изображение ВРПЭМ фрагмента полифазной частицы, на котором видна зона срастания стеклоподобного углерода и алмазного агрегата. Стеклоподобный углерод характеризуется беспорядочно расположенными графеноподобными многослойными криволинейными структурами (пакетами). Алмаз представляет собой наноструктурированный

агрегат, состоящий из кластеров (2-5 нм). Между стеклоподобным углеродом и алмазом наблюдается четкая граница (рис. 4.19).

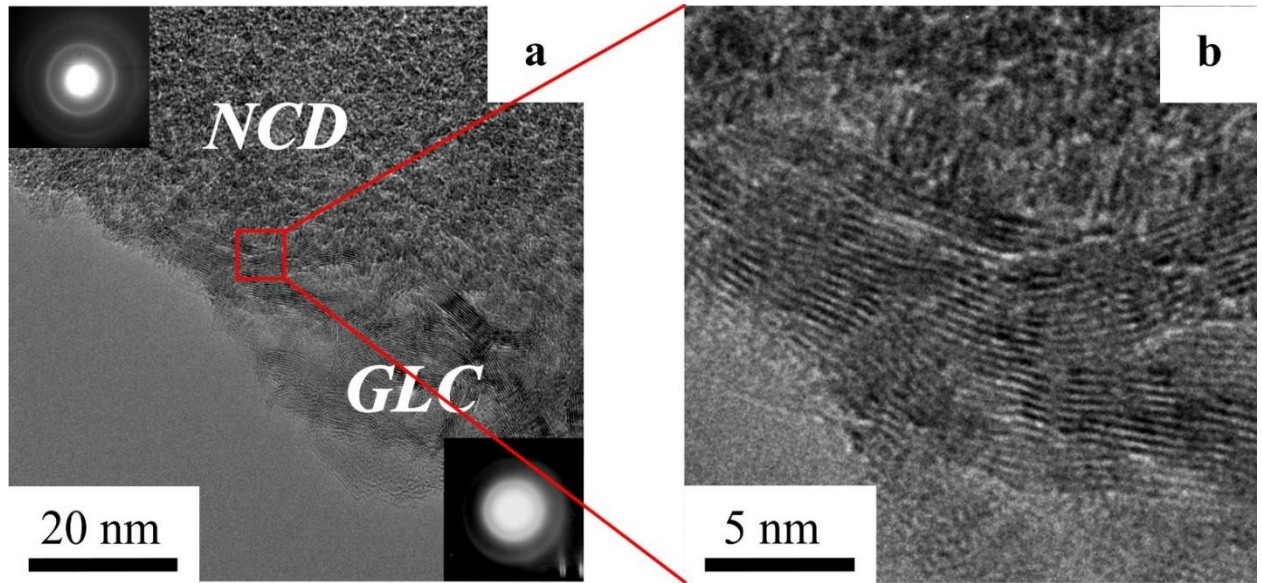


Рис. 4.21. Область срастания стеклоподобного углерода (GLC) и нанокристаллического алмаза (NCD): а – общий вид; б – увеличенный фрагмент [Уляшев и др., 2018].

Обнаруженные полые луковичноподобные структуры (рис. 4.18с) размерами от 15 до 30 нм по литературным данным [Предтеченский, 2013; Lian et al., 2008] образуются в процессе карбонизации углистого вещества при температурах от 1000 до 2800 К, что не противоречит импактному метаморфизму и полностью согласуется с первым этапом предложенной модели образования карских алмазов (карбонизацией) [Shumilova et al., 2018]. Образование подобных квазисферических частиц вероятно связано со структурой первичного вещества, а именно, прерывистых коротких полициклических ароматических углеводородов (Lian et al., 2008), которые рассматриваются как структурные элементы полых луковичноподобных образований, ранее схожие структуры были описаны в работе П. Хариса [Harris, 1997] в структуре стеклоуглерода, полученного при температуре 2600 °С. Полые луковичноподобные образования ранее не были обнаружены в природных импактных углеродных веществах.

Полифазный характер образующихся импактных углеродных агрегатов вероятнее всего связан с неоднородностью первичного субстрата, а также с экстремально неравновесными P-T условиями формирования импактитов.

При исследовании особенностей строения стеклоподобного углерода также выявлены и другие наноструктурные элементы, в том числе и луковичноподобный углерод (рис. 4.18b). Ранее в работе [Shumilova et al., 2014] по изучению Попигайских импактных алмазов было впервые зафиксировано присутствие луковичноподобных структур в импактных алмазах. По литературным данным луковичноподобные структуры образуются различными способами: 1) трансформация графита под высоким давлением, 2) отжиг наноразмерных алмазов, 3) вакуумное осаждение, 4) отжиг сажи, 5) дуговой разряд, 6) облучение сажи электронным пучком, 7) имплантация ионов углерода в металлическую матрицу [Blank et al., 2007]. Из перечисленных способов образования углеродных луковичных структур при импактном процессе нашему случаю удовлетворяет единственный вариант – отжиг наноразмерных алмазов остаточными высокими температурами, когда происходит обратное преобразование. Однако не исключено реликтовое происхождение луковичноподобного углерода из углеродистых веществ исходных осадочных пород, таких как шунгит и уголь, содержащих подобные структуры [Buseck et al., 1997; Shumilova et al., 2014]. Луковичноподобные структуры, получаемые в экспериментальных условиях [Blank et al., 2007; Zou et al., 2010], имеют размер 3-5 нм, обнаруженные в наших образцах структуры много больше. Увеличение размера луковицы и числа слоев его слагающих связано с ростом давления [Blank et al., 2007; Blank et al., 2005], при давлениях 55 ГПа образуются луковицы размерами 25 нм. Наличие нескольких типов структур одновременно в одном агрегате указывает на разные условия преобразования вещества в локальном объеме вещества.

Таким образом, в результате изучения продуктов природного ударного преобразования слабоупорядоченного УВ осадочного чехла пород мишени

Карской астроблемы комплексом высокоразрешающих методов МУР и ВРПЭМ. Определен тип рассеивающих объектов, характерный размер (7 нм) и его распределение.

Установлено многообразие продуктов высокобарного преобразования УВ, в том числе диагностированы высокоразрешающими методами алмазные параморфозы по органическим реликтам характеризующиеся наноструктурным строением с размерами кластеров 2–5 нм и возможным присутствием аморфной sp^3 -углеродной матрицы, sp^2 -углерода (стеклоподобный углерод, графит) и sp -углерода (α - и β -карбин).

Помимо этого, в результате детальных исследований нами установлено, что УВ типа А, названное тогоритом, на самом деле является сложным полифазным агрегатом и представляет собой срастание различных модификаций углерода: стеклоподобного углерода, алмаза и графита.

Впервые проанализированы пространственные взаимоотношения между стеклоподобным углеродом и алмазом на наноуровне, видна область пережежения. Развитие алмазных наноразмерных кластеров происходит вдоль изогнутых графеновых плоскостей.

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 различных углеродных модификаций в локальном объеме.

Глава 5. Характеристика продуктов экспериментального воздействия лазерным излучением

Выше было сказано (глава 1.3, 3.2), что моделирование импактного процесса по средством короткоимпульсного лазерного воздействия широко применяется в последнее время. В результате проведенной экспериментальной работы были оценены РТ-условия в приповерхностной области СУ (глава 3.2), согласно которым были достигнуты условия импактного метаморфизма – температура ~ 10000 К и давление ~ 100 ГПа.

5.1. Моделирование импактного процесса по стеклоуглероду

Анализ пластин стеклоуглерода с применением комплекса методов производился после облучения с анализом незатронутых воздействиям участков и областей высокоэнергетического воздействия для проведения сравнительного анализа.

Короткоимпульсное лазерное воздействие приводит к значительному изменению морфологии поверхности пластины СУ. Интенсивные преобразования наблюдаются как оптически, так и с помощью электронной микроскопии. В области воздействия образуется система микрократеров размером около 0.5×0.5 мм² (рис. 5.1). Максимальная глубина кратеров относительно поверхности пластины в проведенных экспериментах составила около 70 мкм (рис. 5.1).

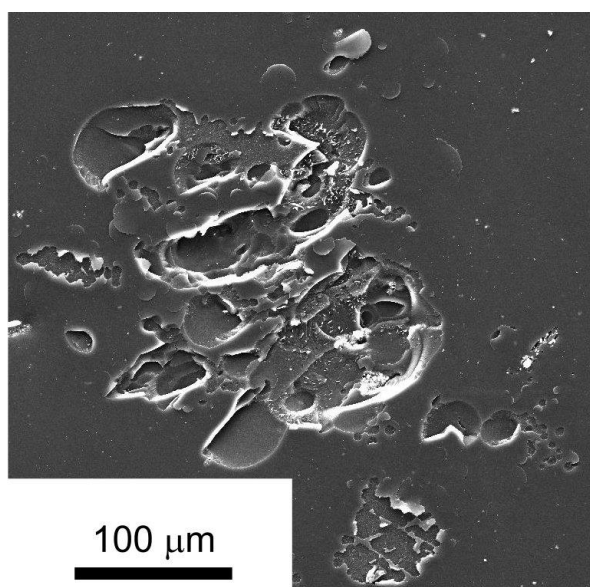


Рис. 5.1. Область воздействия лазерного импульса на поверхность СУ по данным СЭМ [Уляшев и др., 2020].

Поверхность исходного СУ имеет гладкий рельеф. Область воздействия характеризуется интенсивным рельефом. На поверхности наблюдаются кратеры неопределенной формы размером от 20 до 100 мкм (в среднем около 50 мкм) (рис. 5.1). В целом микрократеры имеют уплощенное дно, но при большем увеличении видно, что они имеют различные морфологические особенности.

По данным СЭМ одни кратеры характеризуются текстурой с плавными очертаниями (рис. 5.2b), местами покрытые эквидистантно расположенными рельефными полосами (рис. 5.2c). С помощью программного обеспечения *ImageJ* определен период структуры δ величиной 0.66 мкм. Близость δ к длине волны лазера ($\lambda=0.69$ мкм) дает возможность идентифицировать данную систему полос как поверхностную периодическую структуру (ППС) [Башарин и др., 2009], в зарубежной литературе описывается как laser-induced periodic surface structures (LIPSS) [Bonse et al., 2017].

В наиболее глубоких микрократерах наблюдается интенсивно-рельефная поверхность дна с чешуйчато-зернистой структурой. Размер чешуек варьирует в диапазоне от 0.5 до 2 мкм. При ближайшем

рассмотрении поверхность дна имеет наноблочное строение, что отчетливо наблюдается на рис. 5.2d.

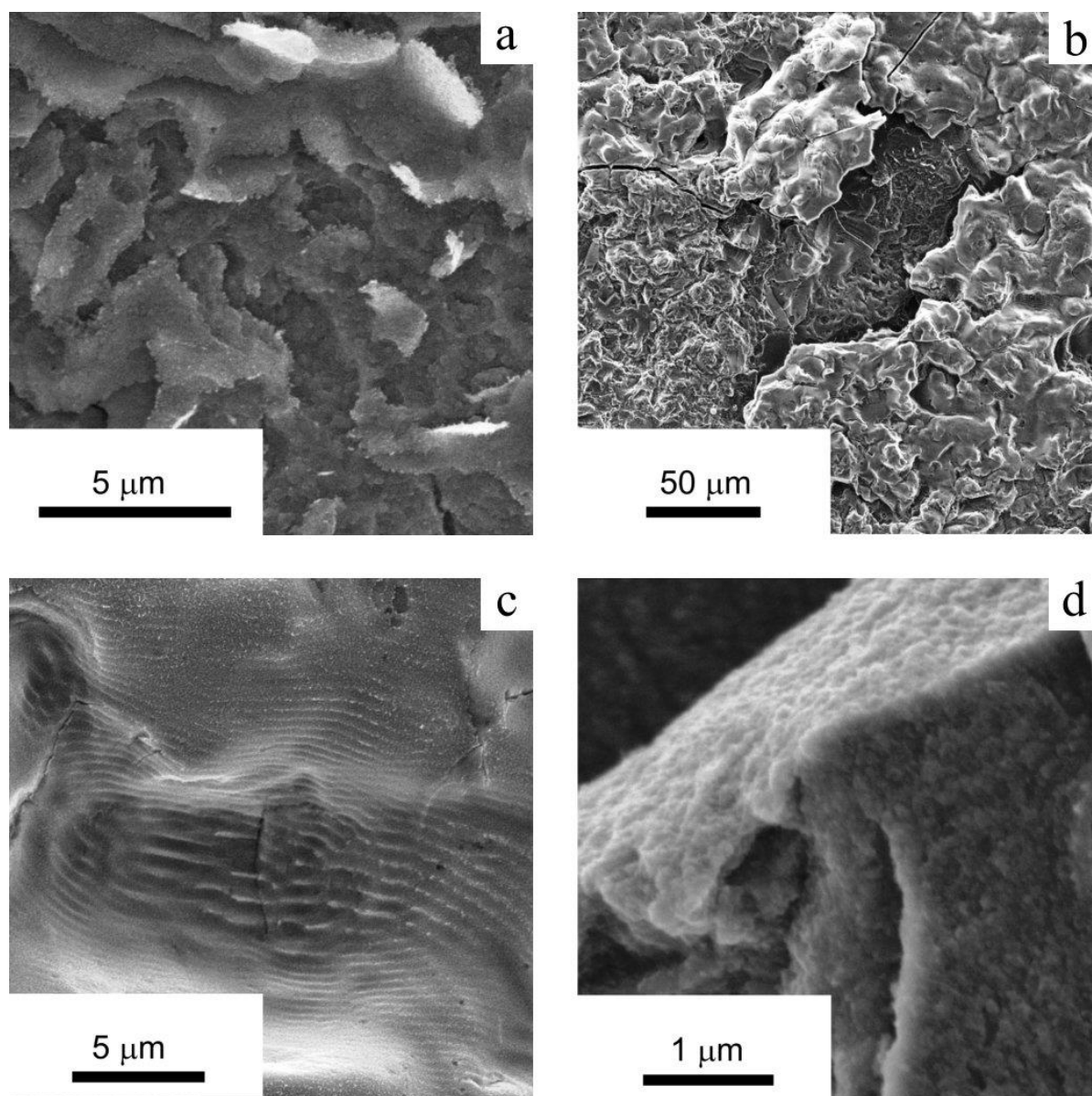


Рис. 5.2. Кратеры с различной морфологией поверхности (данные СЭМ): а – чешуйчато-новообразованная текстура; б – текстура с плавными очертаниями и системой трещин; с – область с эквидистантно расположенными рельефными полосами; d – блочно-зернистая структура новообразованных чешуек [Уляшев и др., 2020].

В ходе исследований методом КР-спектроскопии ($\lambda=515$ нм) нами установлено, что спектры исходного стеклоуглерода и измененного вещества имеют различные характеристики (табл. 5.1, рис. 5.3). Декомпозиция КР-спектров с использованием свертки функций Лоренца и Гаусса по Садезки и

др. [Sadezky et al., 2005] показала, что спектры исходного стеклоуглерода и продуктов изменения представляют собой суперпозицию десяти полос: G, D, D₂, D₃, D₄, D₄+D, 2D, D₃+D, D+G, 2D₂ (рис. 5.3а, 5.3b, табл. 5.1).

Таблица 5.1. Характеристика полос КР-спектров [Уляшев и др., 2020]

Полоса по (*)	Области исследования								
	Исходный стеклоуглерод			Измененная область стеклоуглерода					
				Область с ППС			Чешуйчатая область		
	P, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Area, %	P, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Area,%	P, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Area, %
D ₄	1182	163	4	1190	104	3	1214	122	2
D	1363	67	50	1358	41	29	1360	45	24
D ₃	1532	105	2	1497	100	2	1479	100	2
G	1598	63	23	1586	35	22	1585	34	26
D ₂	1620	18	1	1624	26	3	1624	28	2
D ₄ +D	2580	80	1	2453	100	3	2464	100	3
2D	2707	93	11	2714	69	29	2718	70	32
D ₃ +D	2815	90	1	2954	100	7	2950	100	6
D+G	2957	100	6	3169	100	1	3193	105	1
2D ₂	3198	75	1	3249	55	2	3250	48	2

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

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

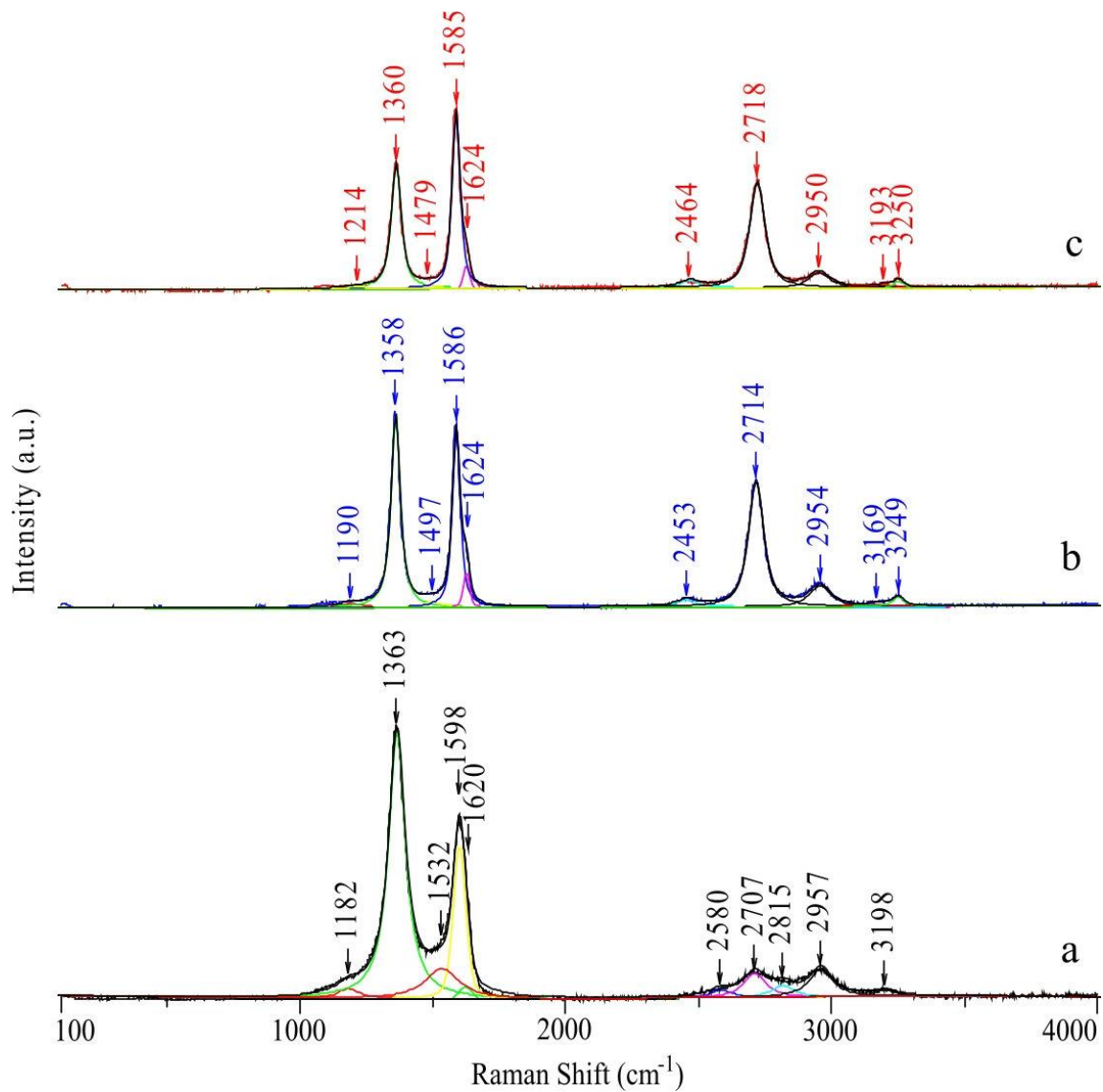


Рис. 5.3. Спектры комбинационного рассеяния света: а – исходного стеклоуглерода; б – измененного вещества в области ППС; с – измененного вещества с чешуйчатой текстурой [Уляшев и др., 2020].

Измененный стеклоуглерод с ППС по сравнению с исходным характеризуется существенным сдвигом в сторону уменьшения относительного волнового числа G-полосы с 1598 до 1586 cm^{-1} с уменьшением ее полуширины (FWHM) с 63 до 38 cm^{-1} , при этом вклад G-полосы в общую площадь полос спектра остается практически неизменным (23 и 22 %). D-полоса характеризуется сдвигом от 1363 к 1358 cm^{-1} , при этом происходит уменьшение её полуширины (FWHM) (от 68 до 41 cm^{-1} соответственно) и уменьшение относительной интегральной интенсивности

(отношение площади полосы к сумме площадей всех полос в КР-спектре) – с 50 до 29 %. Также для преобразованного вещества характерна большая интенсивность полос второго порядка, их вклад в общую площадь спектра увеличивается с 20 до 42 %.

КР-спектр измененного вещества с чешуйчатой текстурой (рис. 5.3с) также был декомпозирован на полосы G, D, D₂, D₃, D₄, D₄+D, 2D, D₃+D, D+G, 2D₂ (табл. 5.1). Относительно неизменного стеклоуглерода, как и в случае вещества с ППС, наблюдается существенный сдвиг G-полосы в КР-спектре от 1598 к 1585 см⁻¹, полуширина значительно уменьшается с 63 до 34 см⁻¹, а вклад в общую площадь полос спектра меняется незначительно – с 23 до 26 %. Изменения характеристик D-полосы в КР-спектре менее существенны – происходит смещение с 1363 до 1360 см⁻¹, при этом полуширина уменьшается до 45 см⁻¹, относительная интегральная интенсивность падает в два раза – до 25 %. Сумма относительных интегральных интенсивностей полос второго порядка также по сравнению с исходным стеклоуглеродом возрастает более чем в два раза с 20 до 44 %.

Как оказалось, различие спектроскопических характеристик измененного вещества с ППС и чешуйчатой текстурой по данным КР-спектроскопии не превышает приборной погрешности, что не дает возможности произвести точную структурную диагностику и выявить ее особенности. В связи с этим были проведены исследования измененных веществ с помощью ВРПЭМ и электронной дифракции. Для исследований с помощью ВРПЭМ были изготовлены препараты из веществ с ППС и чешуйчатой текстурой.

По данным ВРПЭМ вещество с ППС представлено двух-, трехслойными графеновыми образованиями. Некоторые из них образуют одно- и двухслойные фулереноподобные структуры [Беленков, Грешняков, 2013]. По нашему предположению формирование подобных структур происходит в результате преобразования структуры СУ при термообработке, в результате которого образуются трехмерные графеновые, полые

луковичноподобные и фулереноподобные структуры (рис. 5.4). Следует отметить, что ранее в природных импактитах нами были обнаружены подобные структурные элементы (раздел 4.3.5 рис. 4.18) [Уляшев и др., 2018a; Shumilova et al., 2014]. Дифракционная картина от области исследования характерна для слабоупорядоченного графитового вещества (графеновых пачек).

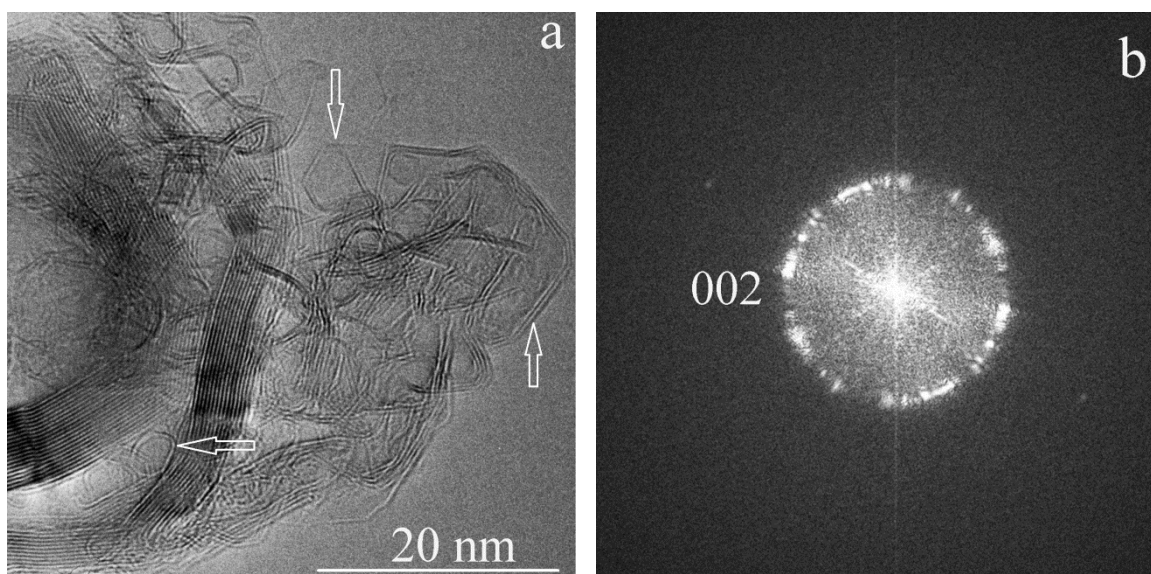


Рис. 5.4. Данные ВРПЭМ: а) фрагмент частицы вещества с ППС с четко различимыми одно- и двухслойными графеновыми образованиями. Стрелками показаны одно- и двухслойные фулереноподобные структуры; б) FFT-изображение рассматриваемой области (FFT – fast Fourier transformation) [Уляшев и др., 2020].

Измененное вещество с чешуйчатой текстурой по данным ВРПЭМ представлено поликристаллическими микрочастицами неправильной формы (рис. 5.5а), имеющими на электронограммах серию точечных рефлексов (рис. 5.5б). Данные электронной дифракции позволяют однозначно диагностировать частицы как поликристаллический графит с признаками слоистой текстуры. Обозначены две ориентировки графита, одновременно присутствующие в частице, приведенной на рис. 5.5б с осями зон [1-10] и [010]

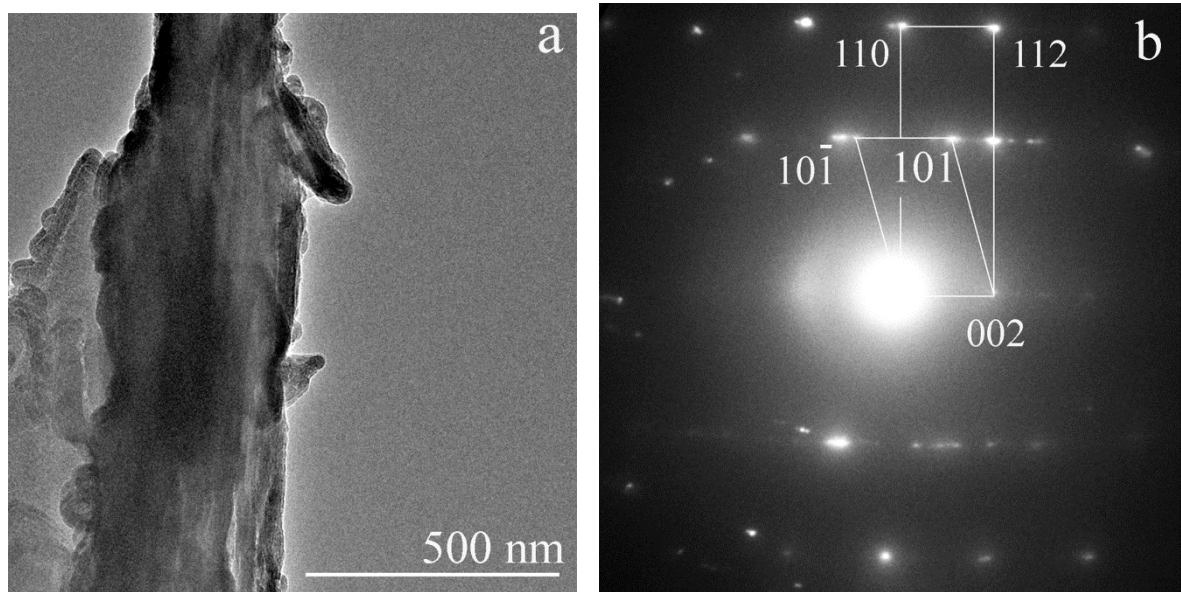


Рис. 5.5. Данные ВРПЭМ вещества с чешуйчатой текстурой: а) фрагмент частицы преобразованного вещества; б) Картина электронной дифракции преобразованного вещества. [Уляшев и др., 2020].

В ходе детального изучения с помощью АСМ в полуконтактном режиме поверхности с чешуйчатой текстурой были зафиксированы слоистые кристаллиты (рис. 5.6), имеющие субгексагональную форму, их размер составляет около 1 мкм в поперечном сечении.

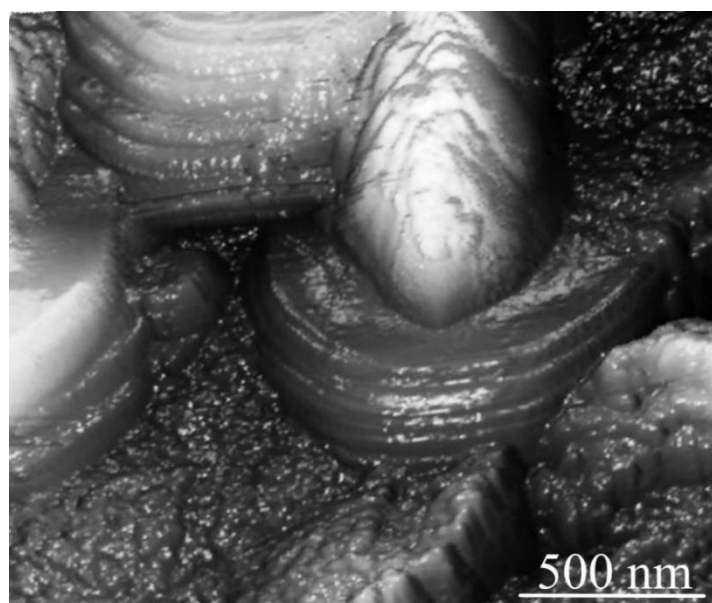


Рис. 5.6. АСМ изображение области ростовых микрокристаллов новообразованного графита (область с чешуйчатой текстурой) [Уляшев и др., 2020].

Выделенные по морфологическим особенностям разновидности измененного вещества характеризуются различными структурными особенностями по данным ВРПЭМ, что предположительно вызвано неустойчивыми термобарическими условиями преобразования (изменения) при лазерном воздействии.

Данные, полученные с помощью, СЭМ, действительно косвенно свидетельствуют о высоких температурах. Напомним, на рис. 5.2b показана морфология дна кратера с плавными очертаниями, имеющая явный расплавный характер, что подтверждает, вещество было в жидком состоянии.

Немаловажным фактором, указывающим на образование жидкого углерода в ходе эксперимента, являются локальные зоны с эквидистантно расположенными полосами (рис. 5.2c), которые хорошо регистрируются по СЭМ-изображениям. Лазерные периодические поверхностные структуры (ППС) являются универсальной особенностью и образуются на практически любом материале при облучении линейно поляризованным излучением. Для нормально падающего лазерного излучения период ППС обычно равен или немного меньше длины волны излучения ($\lambda/2 \leq \delta_{\text{ППС}} \leq \lambda$). Следует отметить, что ППС структуры образуются через локальное плавление в результате интерференции падающего излучения с последующим быстрым затвердеванием. Быстрое затвердевание расплавных областей приводит к образованию поверхностной морфологии с периодической структурой [Katsumata et al., 2014; Puerto et al., 2016]. Подобные структуры были зафиксированы ранее на поверхности пиролитического графита при плавлении с помощью лазерного импульса [Башарин и др., 2009; Агранат и др., 1997]. В пределах измененной области так же обнаружена система трещин (рис. 5.1.2b), которая, по-видимому, возникает при быстрой солидификации (закалке) расплава.

По соотношению основных параметров КР-спектров неизменного СУ и вещества из области солидификации (ППС) можно определить характер

изменения. Для КР-спектров исходного вещества и вещества закалки характерно 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) соответственно, что свидетельствует о локальных изменениях стеклоуглерода в результате лазерного воздействия с образованием более упорядоченных трехмерных структур. Следует отметить, что КР-спектр вещества с ППС является типичным для многослойных графеновых структур и нанотрубок [No et al., 2018; Li et al., 2015; Graf et al., 2007; Lopez-Lorente et al., 2014; Bleu et al., 2018].

Согласно данным ВРПЭМ и электронной дифракции вещество ППС представляет собой многослойные графеновые структуры (рис. 5.4). Данный результат хорошо согласуется с данными КР-спектроскопии, которые указывает на упорядочение первичной структуры с образованием многослойных графеновых элементов [No et al., 2018; Bleu et al., 2018].

Сопоставляя результаты теоретических расчетов условий преобразования СУ, и данные СЭМ и АСМ областей с чешуйчатой морфологией, может свидетельствовать о процессе кристаллизации графита. Данные АСМ (рис. 5.6) явно указывают на ростовые процессы при остывании расплава.

При анализе характеристик КР-спектров вещества с чешуйчатой текстурой установлено, что происходит существенное смещение G-полосы в сторону уменьшения рамановского сдвига (с 1598 до 1585 см^{-1}) и уменьшение ее полуширины (с 63 до 36 см^{-1}). Помимо этого, также наблюдается уменьшение значений I_D/I_G (с 1.7 до 0.71), I_D/I_{2D} (с 6.1 до 0.8), свидетельствующие о процессе упорядочения исходного СУ. Таким образом в ходе термобарического воздействия на СУ, спровоцированного лазерным импульсом, происходит кристаллизация поликристаллического графита из углеродного расплава.

По параметрам КР-спектров были оценены размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов графита) по формуле [Cancado, Takai, 2006]:

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda_i^4 \left(I_{D1} / I_G \right)^{-1}$$

В целом, размер L_a заметно увеличивается – от 5 nm в исходной области до 15 nm в области графитизации.

Выше было отмечено, что по данным электронной дифракции вещество с чешуйчатой морфологией, представлено графитом. Графит в исследуемых образцах является новообразованным, по данным ПЭМ представлен кристаллическими частицами неправильной, вытянутой формы размерами около 1 мкм (рис. 5.5). Данное обстоятельство подтверждает результат, полученный с помощью КР-спектроскопии о наличии поликристаллического графита (рис. 5.3с). Образование структуры графита из расплава возможно при квазиравновесном охлаждении [Haaland, 1997] в соответствии с фазовой диаграммой углерода [Vandy et al., 1996].

В ходе спектроскопических исследований нами было установлено, что исходный СУ и продукты импактного воздействия имеют существенно различные характеристики КР-спектров. В случае исходного вещества КР-спектр типичен для стеклоуглерода (табл. 5.1), в то время как спектры вещества из области воздействия существенно отличаются, что свидетельствует о произошедшем преобразовании стеклоуглерода (табл. 5.1). На рисунке 5.7 приведен график зависимости положения G-полосы и ее полуширины (FWHM) в КР-спектрах первичного и измененного вещества.

Особенности пространственного распределения продуктов экспериментального моделирования в локальных участках поверхности связаны с неравномерным температурным градиентом за счет многомодового характера лазерного излучения, использованного в ходе проведенных экспериментов. В области лазерного воздействия происходит кристаллизация графита из расплава и сверхбыстрое охлаждение некоторых областей приводит к быстрой солидификации расплава углерода с последующим образованием трехмерных наноструктурных элементов, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии и КР-спектроскопии.

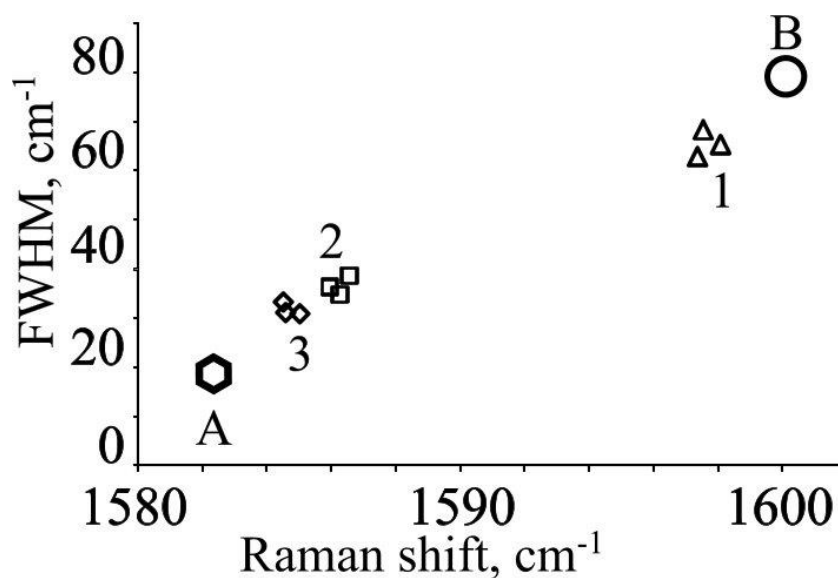


Рис. 5.7. График зависимости положения G полосы и ее полуширины (FWHM) в КР-спектрах изученных областей: 1 - исходное вещество; 2 - вещество из области закалки расплава; 3 - вещество из области кристаллизации расплава. Для сравнения на график выведены эталоны: А – цейлонский графит (высококristаллическое УВ) и В – сажа (слабоупорядоченное УВ) [Уляшев и др., 2020].

Образование различных модификаций углерода в локальных участках еще раз доказывает, что физические параметры преобразования внутри объема исходного вещества локально резко отличаются, что соответствует неравновесным условиям природного импактного процесса. В частности, в импактиках Карской астроблемы нами обнаружены полифазные углеродные агрегаты, которые представляют собой плотные срастания стеклоподобного углерода, алмаза и графита (раздел 4.3.5) [Shumilova et al., 2018a; Уляшев и др., 2018a]. Так же, как и в природных импактных углеродных веществах в продуктах экспериментального моделирования нами были обнаружены полые луковичноподобные образования [Уляшев и др., 2018a; Shumilova et al., 2014].

В результате проведенных экспериментальных исследований по короткоимпульсному высокоэнергетическому лазерному воздействию реализовано существенное преобразование стеклоподобного углерода,

считающегося неграфитизируемым материалом. Получены полифазные углеродные композиты, содержащие поликристаллический графит, фуллерено- и луковичноподобные наноструктуры.

Оцененные термодинамические параметры воздействия на стеклоуглерод показали, что в ходе экспериментов были достигнуты условия плавления стеклоуглерода. Согласно проведенным теоретическим расчетам для стеклоуглеродной мишени возникающие температуры и давления хорошо согласуются с параметрами образования астроблем при импактном процессе. В ходе проведенных нами экспериментов удалось добиться температуры ~ 14500 К, приводящей к приповерхностному плавлению углерода в локальных участках в условиях повышенного давления 300 ГПа, создаваемого ударной волной.

Комплекс полученных данных о структурно-вещественном состоянии продуктов экспериментального моделирования, взаимоотношениях компонентов и морфологии областей воздействия указывает на образование структурированных углеродных нанокомпозитов путем солидификации углеродного расплава с его частичной кристаллизацией.

Полученные результаты имеют важное значение для исследования крупных природных импактных объектов, таких как Карская астроблема, где воздействию было подвергнуто осадочное слабоупорядоченное углеродистое (углистое) вещество земной коры. Полученные данные также представляют интерес с точки зрения фазового состояния углерода в экстремальных условиях и возможности получения новых углеродных материалов.

5.2. Моделирование импактного процесса по угольному субстрату

Для того чтобы проследить возможные варианты трансформации слабоупорядоченного углеродного вещества, нами дополнительно проведена экспериментальная работа по моделированию импактного процесса с применением короткоимпульсного лазерного воздействия по угольной мишени (Воркутинский бассейн, разрез шахты Аяч-Яга). Опираясь на

результаты расчета температуры и давления, приведенные в предыдущей главе на примере стеклоуглерода, допустим, что и в этом случае на поверхности мишени возникают сверхвысокие температуры с нахождением вещества в жидком состоянии.

Интенсивное преобразование поверхности угольной мишени хорошо выявляется как оптическими методами, так и с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 5.8). Последняя позволила зафиксировать существенные морфологические изменения в области лазерного воздействия (рис.5.8b). Условно выделяются две зоны – неизменная (первичная) и преобразованная (измененная).

Неизменная область представлена гладким рельефом, без явной текстуры, выполненная в виде однородной плотной массы (рис. 5.8a). В области изменения вещество имеет кораллоподобную морфологию, которая хорошо выделяется на фоне неизменной области (рис.5.8c-f). Частно наблюдаются текстуры кипения и течения, образуя продолговатые стяжки, образующие сеть. По данным микронзондового анализа преобразованное вещество имеет в составе практически чистый С – 98%, остальные 2% приходятся на зольные компоненты Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO. При детальном рассмотрении помимо общей текстуры расплава, были обнаружены углеродные глобулы (рис. 5.8c и 5.8f указаны стрелками), являющиеся дополнительным признаком того, что вещество находилось в жидком состоянии.

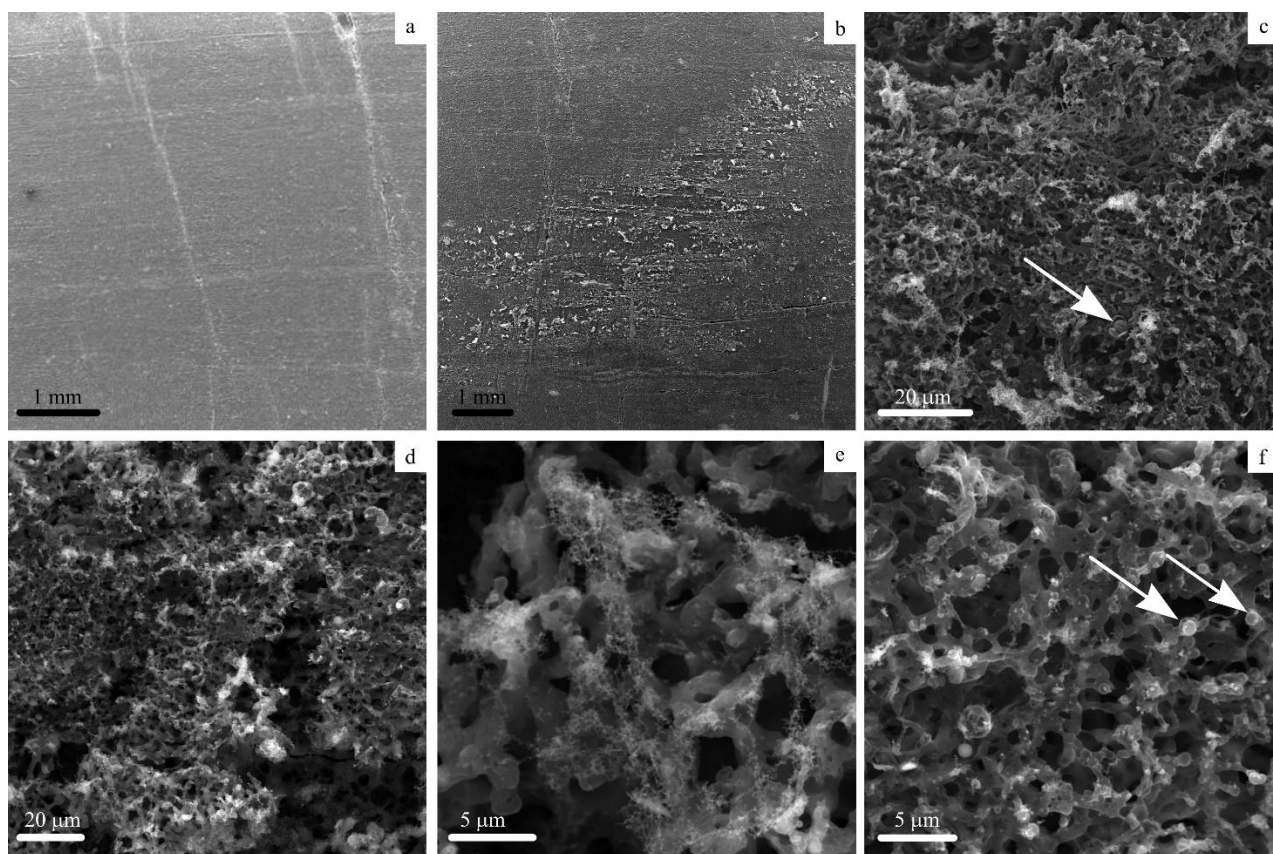


Рис. 5.8. Первичное и измененное угольное вещество по данным СЭМ: а – первичная (неизменная) поверхность; б – общий вид измененной области; с и d – измененное вещество с кораллоподобной морфологией, образующие густую сеть; е и f – увеличенные фрагменты измененной зоны, густая сеть стяжек с глобулами из углерода.

В области интенсивных морфологических изменений были применены локальные методы исследования: КР-спектроскопия и ПЭМ для выявления структурных характеристик продуктов синтеза, аналогично первому эксперименту. В ходе спектроскопических исследований нами установлено, что исходный уголь и продукты шокового воздействия имеют разные характеристики (табл. 5.2, рис. 5.9а, б). Для исходного угольного вещества характерна интенсивная люминесценция, на общем фоне которого выделяются D- и G- полосы sp^2 углерода 1371 см^{-1} и 1605 см^{-1} .

В интенсивно преобразованной области вещества спектры характеризуются отсутствием люминесценции, для них характерны полосы sp^2 углерода, которые можно разделить на полосы первого и второго порядка $1188, 1327, 1475, 1592\text{ см}^{-1}$ и $2391, 2638, 2895, 3192\text{ см}^{-1}$ соответственно, на

основе которых можно идентифицировать вещество, как стеклоподобный углерод (рис. 5.9). Следует отметить, что в исходной породе мишени (в углях) стеклоподобный углерод ранее выявлен не был. Его наличие указывает на высокие температуры в приповерхностной области мишени во время экспериментального моделирования, что косвенно подтверждается морфологическими особенностями поверхности зоны воздействия (рис. 5.8с-ф).

Наличие стеклоподобного углерода подтверждается данными электронной дифракции (рис. 5.10). Рассматривая дифракционную картину угля (рис. 5.10а) мы наблюдаем очень широкие диффузные кольца со слабой интенсивностью, что напрямую связано с его структурой и указывает на низкую степень упорядоченности. Только в сильном приближении кольца можно идентифицировать как графитовые с индексами (002) и (100). Дифракционная картина экспериментально измененного вещества значительно отличается от первичного угля (рис. 5.10б), дифракционные кольца существенно уже, и они намного интенсивнее, что позволяет проводить более точную диагностику. Рефлексы исследуемого вещества близки к положениям максимума (002), (100) и (110) графита. Углеродистое вещество, полученное экспериментальным путем, в результате солидификации углеродного расплава имеет близкие структурные параметры со стеклуглеродом (СУ-2000).

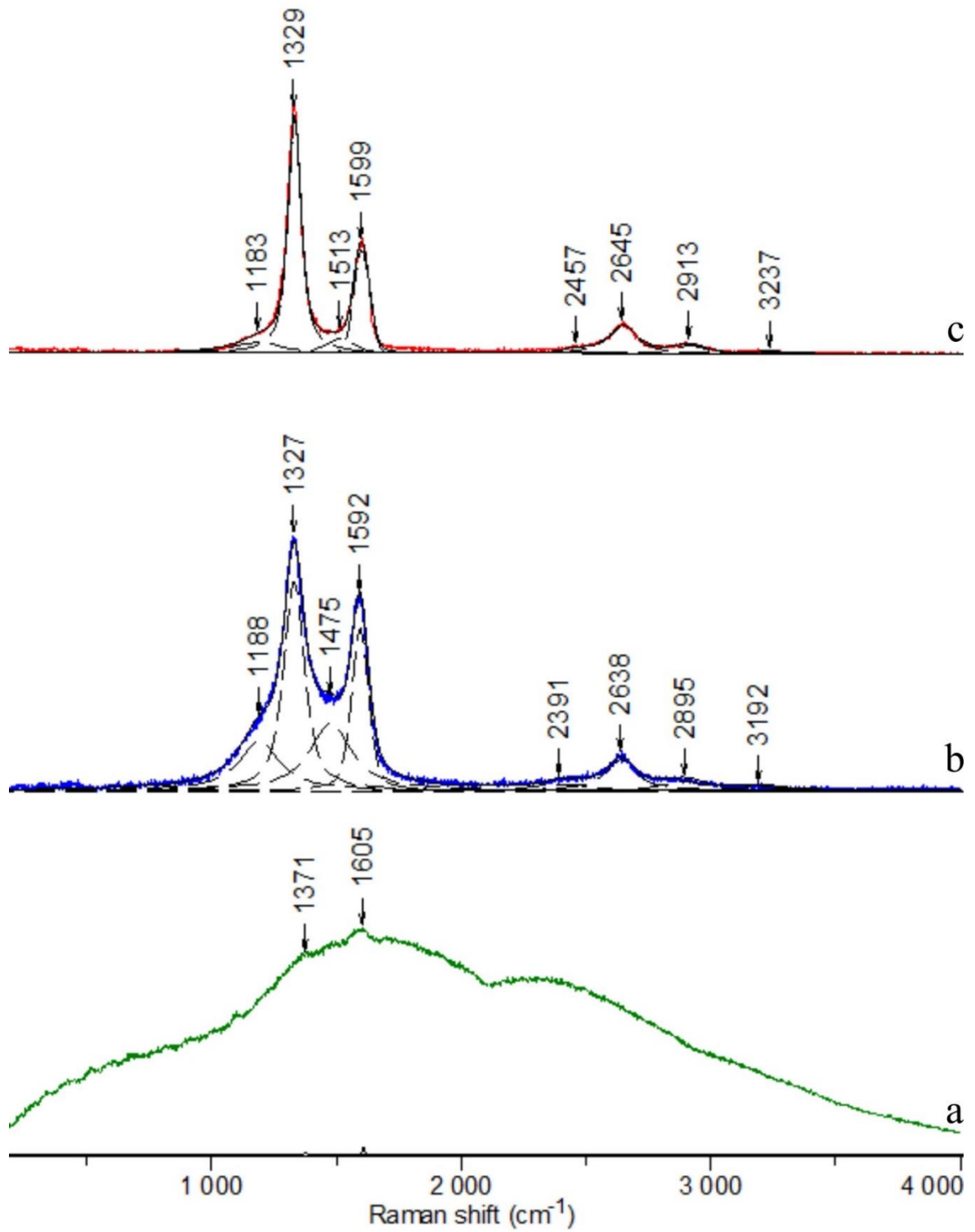


Рис.5.9. Особенности КР-спектров ($\lambda=633$ нм): а – спектр исходного угольного вещества; б – спектр измененного вещества угля в зоне воздействия; с – спектр эталона (стеклоуглерод СУ-2000)

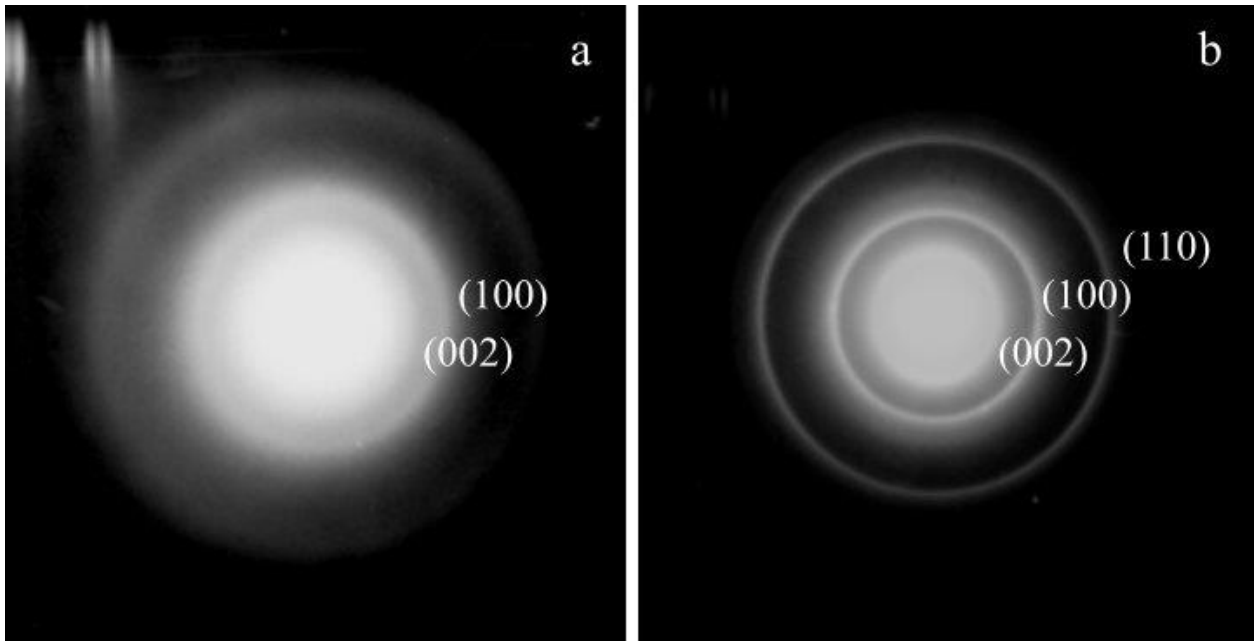


Рис. 5.10. Дифракция электронов: а – первичное углистое вещество (Воркутинский бассейн, разрез шахты Аяч-Яга); б – преобразованное углистое вещество в зоне воздействия.

На основе проведенных экспериментальных исследований можно сделать заключение, что при термическом воздействии происходит преобразование первичной структуры угля путем плавления и быстрой солидификации расплава в структуру стеклоподобного углерода. Происходит пиролиз и пространственное неравномерное изменение молекулярной и химической структуры на нано- и микронном уровне с вытеснением гетероатомов. В связи этим при солидификации расплава чистого углерода происходит двумерное упорядочение структуры исходного угля.

Проведенные исследования позволили получить дополнительную информацию для объяснения механизма формирования алмаза из угольного вещества посредством предложенного нового двухэтапного преобразования путем пиролиза/карбонизации с последующей кристаллизацией при ограниченной (локальной) диффузии [Shumilova et al., 2018].

Глава 6. Сравнительный анализ структурного состояния природных импактных и синтезированных углеродных веществ

В главе 5 приведены результаты по экспериментальному моделированию импактного процесса короткоимпульсным лазерным воздействием на различные углеродные объекты. Зоны воздействия лазера на мишени очень локальны (500×500 мкм²), что потребовало использования высокоразрешающих локальных методов анализа, таких как КРС, ПЭМ и СЭМ.

Экспериментальный материал, полученный в результате импактного моделирования при помощи короткоимпульсного лазерного воздействия на образцы стеклоуглерода и угля, позволяет сделать ряд выводов, касающихся преобразования некристаллических углеродных вещества в ударных процессах. При термобарической нагрузке на стеклоуглерод происходит плавление при $T \sim 10000$ К и $P \sim 100$ ГПа с последующей частичной кристаллизацией углеродного расплава в графит и полимеризацией основной массы в высокобарную углеродную стеклоподобную структуру.

Исследования высокоразрешающими локальными методами (КР-спектроскопии и ПЭМ) позволили сделать сравнительный анализ данных, полученных в результате экспериментального моделирования с природными импактными углеродистыми веществами. В ходе исследований продуктов экспериментального преобразования стеклоуглерода нами установлено его плавление с последующей полимеризацией и частичной кристаллизацией в графит. По данным спектроскопии КР графитовое вещество Карской астроблемы и графит, полученный в ходе эксперимента, имеют схожие спектроскопические характеристики (табл. 6.1, рис. 6.1). В зарегистрированных КР-спектрах образцов графита отчетливо выделяются первый и второй порядок. 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: $2450-2500$ см⁻¹ (D₄ + D), $2650-2700$

cm^{-1} (2D), 2900-2950 cm^{-1} (D + G), 3180-3230 cm^{-1} (2D₂). Разложение КР-спектров на полосы первого и второго порядка выполнено с использованием свертки функций Лоренца и Гаусса по Садезки и др. [Sadezky et al., 2005] с помощью программного обеспечения LabSpec 5.36.

Основным критерием при сравнении графитового вещества импактного генезиса и новообразованного графита, полученного экспериментально, является полуширина D- и G- полос [Wang et al., 1990], которая не зависит ни от длины волны возбуждающего лазерного излучения, ни от его мощности. Значения параметров FWHM импактного и экспериментально полученного графита имеют близкие значения друг с другом (табл. 6.1).

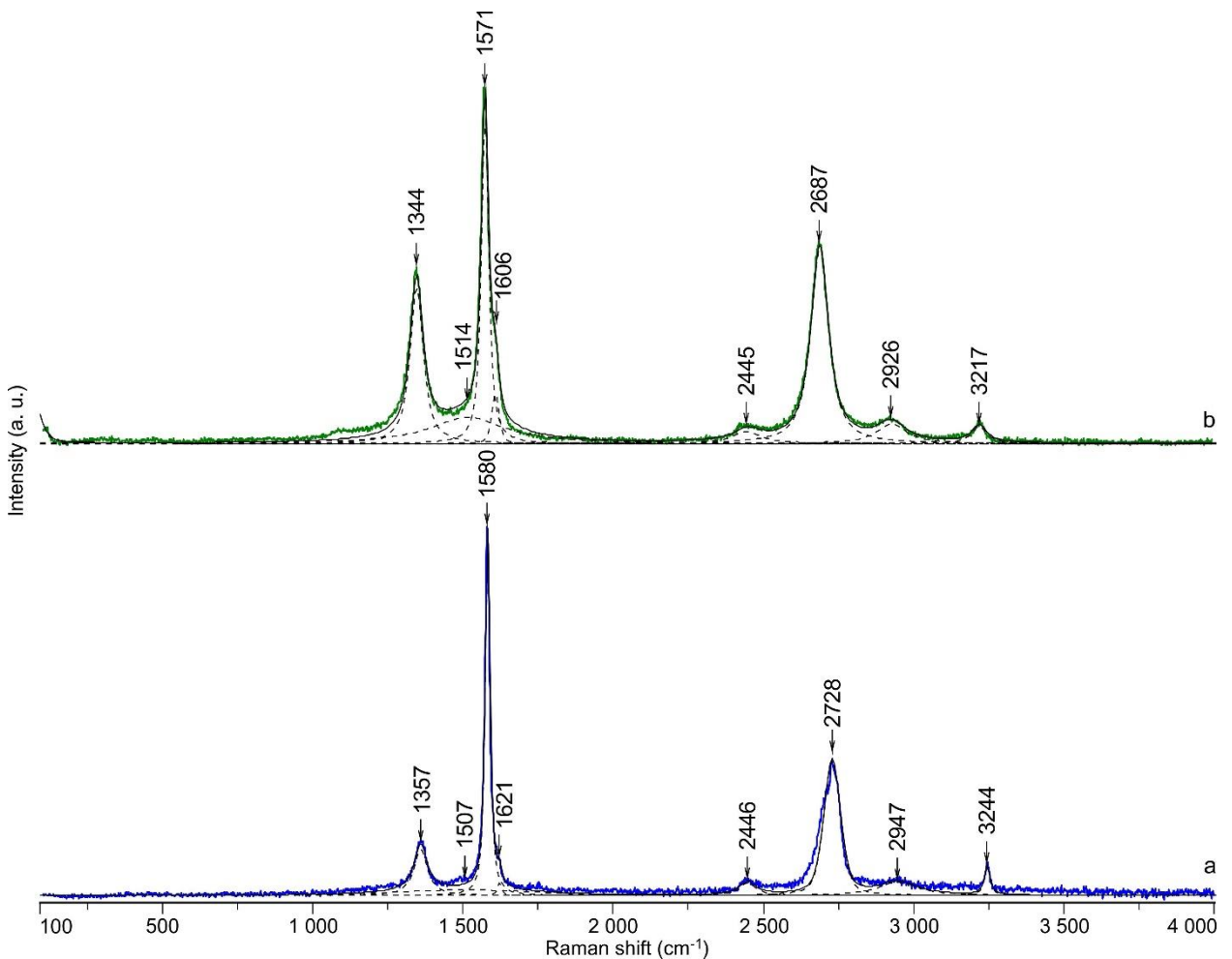


Рис. 6.1. Спектры комбинационного рассеяния для различных графитовых веществ: а) графит Карской астроблемы ($\lambda=488$ нм); б) графит полученный экспериментальным путем из стеклоуглерода ($\lambda=515$ нм)

Таблица 6.1. Характеристики КР-спектров природного импактного и синтезированного графита

Полоса по (*)	Графит					
	Импактный ($\lambda=488$ нм)			Экспериментальный ($\lambda=515$ нм)		
	$P, \text{см}^{-1}$	$FWHM, \text{см}^{-1}$	$Area, \%$	$P, \text{см}^{-1}$	$FWHM, \text{см}^{-1}$	$Area, \%$
D	1357	52	11.3	1344	53	17.7
D ₃	1507	537	11.3	1514	298	16.9
G	1580	20	28.3	1571	29	20.3
D ₂	1621	14	1.5	1606	29	2.8
D ₄ +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
2D ₂	3244	21	14.0	3217	61	2.4

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

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

Наиболее уверенно структурное соответствие сравниваемых веществ выявляется по данным электронной дифракции (рис. 6.2), указывающим на трехмерную структуру и аналогичные структурные параметры. Особенностью данных типов графитов является их поликристалличность.

Таблица 6.2. Данные электронной дифракции импактного 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

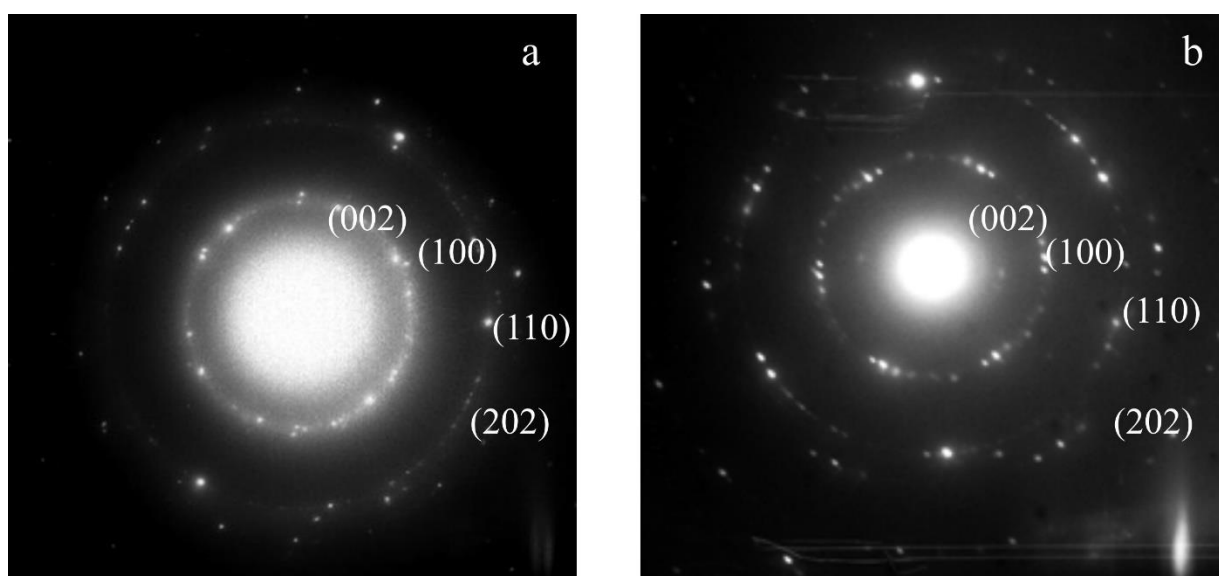


Рис. 6.2. Данные электронной дифракции: а) графит из импактитов Карской астроблемы; б) графит в продуктах экспериментального моделирования

В процессе экспериментального моделирования при использовании угля в качестве вещества мишени (глава 5) получены важные данные для интерпретации структурного преобразования при импактном метаморфизме, которые хорошо согласуются с первым этапом (пиролизом/карбонизацией) двухстадийной модели преобразования слабоупорядоченного (углистого) вещества, предложенной в нашей работе [Shumilova et al., 2018].

Как и в предыдущем случае, при сравнительном анализе углеродного вещества Карской астроблемы и продукта экспериментального преобразования угля применены локальные методы исследования. На рисунке 6.3 приведены КР-спектры с подробной характеристикой (табл. 6.3) для различных углеродных веществ (стеклоподобный углерод Карской астроблемы, продукт экспериментального синтеза, технический стеклоуглерод СУ-2000).

Схожие спектроскопические характеристики, в частности данные FWHM_D - и FWHM_G -полос, позволяют предположить о идентичности структуры исследуемых веществ [Wang et al., 1990]. Главным критерием идентичности структуры исследуемых веществ служат исследования с помощью ПЭМ (электронная дифракция) (глава 5).

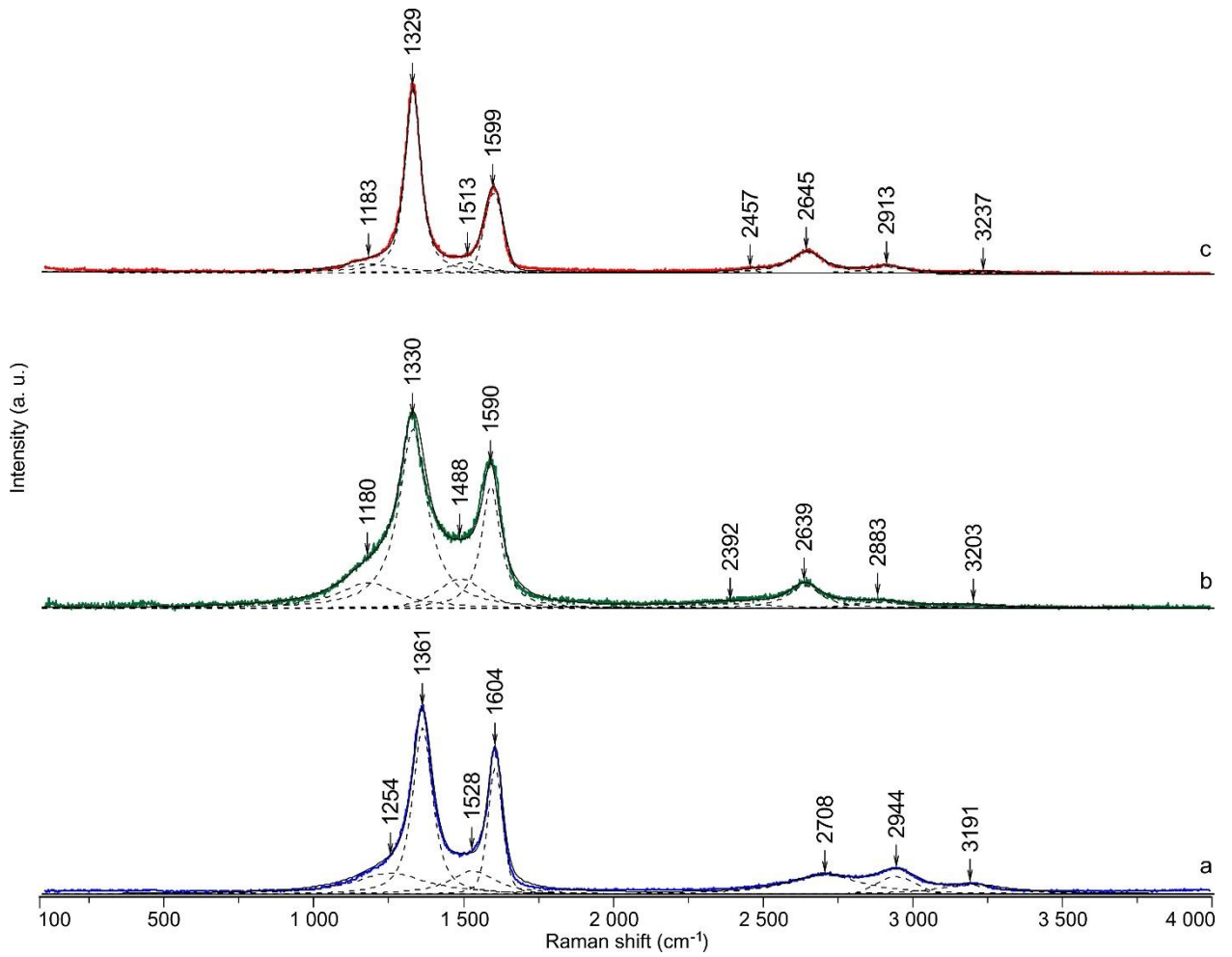


Рис. 6.3. Спектры комбинационного рассеяния для стеклоподобного углеродного вещества: а – стеклоподобный углерод Карской астроблемы ($\lambda=515$ нм); б – новообразованный стеклоподобный углерод по угольному субстрату ($\lambda=633$ нм); в – эталон (стеклоуглерод СУ-2000) ($\lambda=633$ нм).

Таблица 6.3. Характеристика компонент рамановских спектров стеклоподобного углерода

Полоса по (*)	Типы исследованных вещества								
	Стеклоподобный углерод Карской астроблемы ($\lambda=515$ нм)			Экспериментальный стеклоподобный углерод по угольному субстрату ($\lambda=633$ нм)			Технический стеклоуглерод СУ-2000 ($\lambda=633$ нм)		
	$P, \text{см}^{-1}$	$FWHM, \text{см}^{-1}$	$Area, \%$	$P, \text{см}^{-1}$	$FWHM, \text{см}^{-1}$	$Area, \%$	$P, \text{см}^{-1}$	$FWHM, \text{см}^{-1}$	$Area, \%$
D ₄	1254	300	15.8	1180	238	14.5	1183	212	8.2
D	1361	80	31.7	1330	115	45.6	1329	62	49.8
D ₃	1528	189	11.3	1488	183	8.8	1513	138	5.8
G	1604	58	15.3	1590	76	18.3	1599	73	17.2
D ₄ +D	2498	265	10.7	2392	300	2.8	2457	135	13.5
2D	2708	155	4.9	2639	134	6.0	2645	150	4.6
D+G	2944	300	14.6	2883	256	2.4	2913	138	0.0
2D ₂	3191	300	6.5	3203	300	1.5	3237	115	1.0

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

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

Важным доказательством о схожести структурного мотива ударно-метаморфизованного и новообразованного УВ по углю, как и в предыдущем случае, являются данные дифракции электронов. На рис. 6.4 приведены электронограммы: 1) для стеклоподобного углерода Карской астроблемы; 2) новообразованного стеклоподобного углерода.

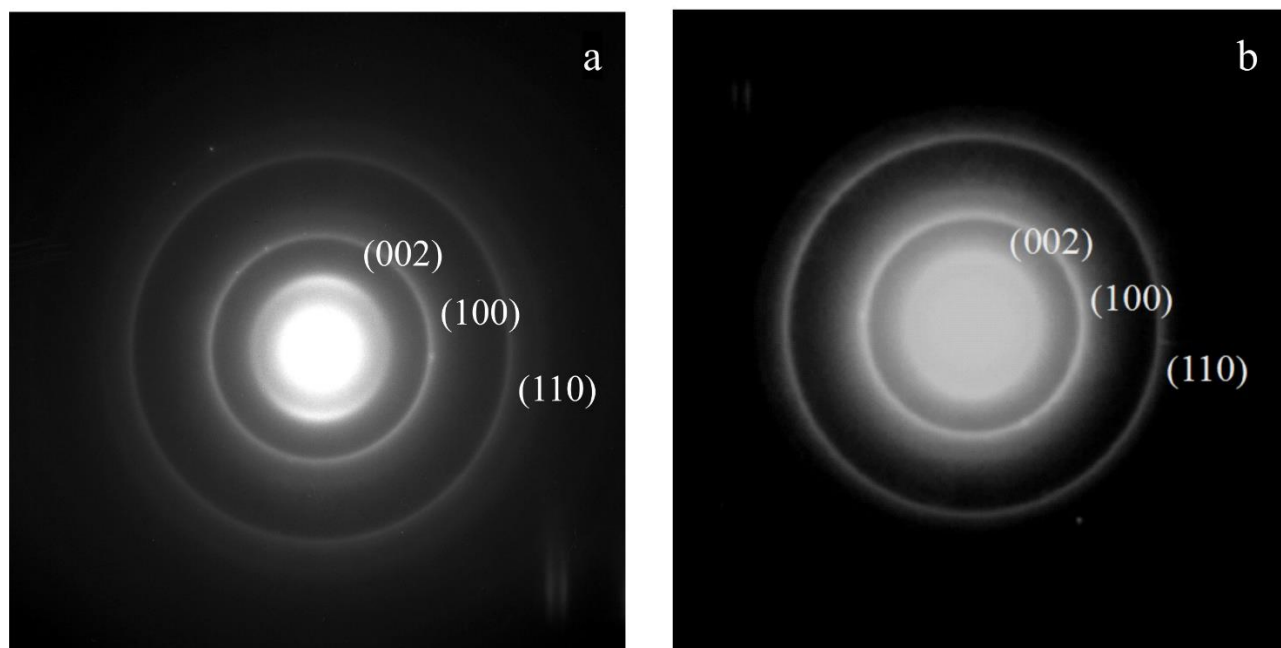


Рис. 6.4. Данные дифракция электронов: а) стеклоподобный углерод Карской астроблемы; б) новообразованный стеклоподобный углерод в процессе экспериментального моделирования по углю

Дифракционные картины для обоих случаев представлены тремя уширенными кольцами, которые соответствуют межплоскостным расстояниям 0.338, 0.204, 0.121 нм близким к графитовым рефлексам 0.335(002), 0.2036(101), 0.123(110) нм [Шумилова, 2003]. По характеру дифракционных данных (диффузные кольца) анализируемые вещества по структурному состоянию относятся к некристаллическим. Близость дифракционных максимумов исследуемых веществ и графита свидетельствуют о том, что структуру стеклоподобного УВ можно описать на основе гексагональной сетки углеродных атомов. Данное обстоятельство позволяет утверждать о наличии в структуре

стеклоподобного углерода неких двумерно упорядоченных областей (см. раздел 5.2).

Проведенное экспериментальное моделирование импактного процесса с применением короткоимпульсного лазерного воздействия показало возникновение высоких температур и давлений (14500 К и 300 ГПа), что приводит к плавлению стеклоуглерода с последующей частичной кристаллизацией в поликристаллический графит. Полученные данные позволяют предположить, что термобарическое преобразование угля может происходить через локальное плавление с неравномерным изменением молекулярной структуры в структуру стеклоподобного углерода.

Сравнительный анализ структурного состояния импактных природных и экспериментально полученных УВ позволяет утверждать о схожих структурных характеристиках, что позволяет опосредовано 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 экспериментальным. 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, микрозондовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия. Благодаря комплексному подходу с включением экспериментального моделирования ударного процесса установлены особенности изменения слабоупорядоченного углеродного вещества в ходе импактного метаморфизма. Выявлен фазовый состав импактно-метаморфизованного УВ, а также структурные особенности взаимоотношений различных углеродных фаз на наноуровне.

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

Список литературы:

1. Абрамов, Д.В. Плавление углерода, нагреваемого сконцентрированным лазерным излучением в воздухе при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 4000 К / Д.В. Абрамов, С.М. Аракелян, А.Ф. Галкин, Л.Д. Квачева, И.И. Климовский, М.А. Кононов, Л.А. Михалицын, А.О. Кучерик, В.Г. Прокошев, В.В. Савранский // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – № 84(5). – С. 315-319.
2. Агранат, М.Б. Образование аморфного углерода при плавлении микрокристаллического графита под действием пикосекундных лазерных импульсов / М.Б. Агранат, С.И. Анисимов, С.И. Ашитков, А.В. Кириллин, П.С. Кондратенко, А.В. Костановский, В.Е. Фортов // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – № 66(10). – С. 661-665.
3. Альтшулер, Л.В. Фазовые превращения в ударных волнах (обзор) / Л.В. Альтшулер // Журнал прикладной механики и технической физики. – 1978. – № 4(110). – С. 93-103.
4. Андреев, Н.С. Явления ликвации в стеклах / Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц, Г.П. Роскова, В.Н. Филиппович. – Л.: Наука, 1974. – 219 с.
5. Аникина, Л. Д. Об изменениях в структуре слюды при взрывном воздействии / Л. Д. Аникина, Д.К. Архипенко, Н.С. Вартанова, Т.Н. Григорьева, В.И. Мали // Физика горения и взрыва. – 1971. – №3. – С. 436-440.
6. Асиновский, Э.И. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях / Э.И. Асиновский, А.В. Кириллин, А.В. Костановский // УФН. – 2002. – № 172(8). – С. 931–944.
7. Афанасьев, В.П. Попигайские импактные алмазы: новое российское сырье для существующих и будущих технологий / В.П. Афанасьев, Н.П. Похиленко // Инноватика и экспертиза: научные труды. – 2013. – № 1 (10). – С. 008-015.

8. Афанасьев, В.П. КР спектроскопический анализ нанополикристаллического алмаза, полученного из шунгита при 15 ГПа и 1600 °С. / В.П. Афанасьев, К.Д. Литасов, С.В. Горяйнов, В.В. Ковалевский // Письма в ЖЭТФ. – 2020. – Т. 111. – № 3-4. – С. 230-236.
9. Багин, В.И. Температурные превращения в биотите / В.И. Багин, Т.С. Гендлер, А.В. Дайняк, А.В. Сухорада // Изв. АН СССР, сер. Физика Земли. – 1976. – № 9. – С. 66-76.
10. Бадюков, Д.Д. Воздействие ударных волн на основные типы породообразующих минералов / Д.Д. Бадюков // Метеоритика. – 1986. – № 45. – С. 122-130.
11. Бадюков, Д.Д. Экспериментальное моделирование ударного метаморфизма породообразующих минералов: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. геол.-мин. наук / Бадюков Дмитрий Дмитриевич; МГУ. – М., 1987. — 18 с.
12. Базилевский, А.Т. Ударные кратеры на Луне и планетах / А.Т. Базилевский, Б.А. Иванов, К.П. Флоренский, О.И. Яковлев, В.И. Фельдман, Л.Б. Грановский. – М.: Наука, 1983. – 200 с.
13. Бацанов, С.С. Физико-химические эффекты действия взрыва на вещество / С.С. Бацанов // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6. – № 4. – С. 697-707.
14. Бацанов, С.С. Синтез под действием ударного сжатия / С.С. Бацанов // Препаративные методы в химии твердого тела. – М.: Мир, 1976. – С. 157-170.
15. Бацанов, С.С. Твердофазные химические реакции в ударных волнах: кинетические исследования и механизм / Бацанов С.С. // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32. – № 1. – С. 115-128.
16. Бацанов, С.С. О возможности протекания реакции синтеза за фронтом УВ / С.С. Бацанов, Г.С. Дорошин, С.В. Клочков и др. // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т. 22. – № 6. – С. 134-137.

17. Баклунд, О.О. Общий обзор деятельности экспедиции братьев Кузнецовых на Полярном Урале в 1909 г. / О.О. Баклунд // Записки Императорской Академии наук. Сер. 8. – 1911. – Т.28. – №1. – 128 с.
18. Башарин, А.Ю. Фазы быстрой закалки жидкого углерода / А.Ю. Башарин, В.С. Дождиков, В.Т. Дубинчук, А.В. Кириллин, И.Ю. Лысенко, М.А. Турчанинов // Письма в ЖТФ. – 2009. – № 35(9). – С. 84–92.
19. Башарин, А.Ю. Фазовая диаграмма углерода с областью метастабильных состояний жидкий углерод–алмаз / А.Ю. Башарин, В.С. Дождиков, А.В. Кириллин, М.А. Турчанинов, Л.Р. Фокин // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – вып. 12. – С. 39-47.
20. Беленков, Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // ФТТ. – 2013. – № 55(8). – С. 1640-1650.
21. Боримчук, Н.И. Механизм прямых фазовых превращений сажи и угля в алмаз при ударном сжатии / Н.И. Боримчук, В.Б. Зелявский, А.В. Курдюмов, Н.Ф. Островская, академик В.И. Трефилов, В.В. Ярош // Доклады Академии наук. – 1991. – Т. 32. – № 1. – С. 95-98.
22. Брэгг, У.Г. Мир света. Мир звука. / У.Г. Брэгг (William Henry Bragg). Перевод с английского под редакцией И.В. Обреимова. – М.: Наука. – 1967.
23. Бурдонский, И.Н. Генерация ударных волн при взаимодействии мощного лазерного излучения с поликристаллическими мишенями / И.Н. Бурдонский, А.Ю. Гольцов, А.Г. Леонов, К.Н. Макаров, И.С. Тимофеев, В.Н. Юфа // ВАНТ, сер. Термоядерный синтез. – 2013. – № 36(2). – С. 8-18.
24. Бучнев, Л.М. Экспериментальное исследование энтальпии квазинокристалла графита и стеклоуглерода в интервале температур 300–3800 К / Л.М. Бучнев, А.И. Смыслов, И.А. Дмитриев, А.Ф. Кутейников, В.И. Костиков // Теплофизика высоких температур. – № 25(6). – 1987. – С. 1120-1125.
25. Ваганов, В.И. Взрывные кольцевые структуры щитов и платформ / В.И. Ваганов, П.Ф. Иванкин, П.Н. Кропоткин. – М.: Недра, 1985. – 200 с.

26. Вальтер, А.А. Ударный метаморфизм и ударное плавление — уникальные геологические процессы, связанные с образованием взрывных метеоритных кратеров / А.А. Вальтер, Е.П. Гуров // Метеоритные структуры на поверхности планет. — М.: Наука, 1979. — С. 81-98.
27. Вальтер, А.А. Ударно-метаморфогенные минералы углерода / А.А. Вальтер, Г.К. Ерёмченко, В.Н. Квасница, Ю.А. Полканов. — Киев: Наук. думка, 1992. — 172 с.
28. Вальтер, А.А. Твердые некристаллические вещества взрывных метеоритных кратеров (астроблем) / А.А. Вальтер // Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. — СПб.: Наука, 1995. — С. 54-61.
29. Варсанюфьева, В.А. Тектоника. Урал, Пай-Хой, Тиман и Печорская низменность / В.А. Варсанюфьева // Геология СССР: Т. 2. Архангельская, Вологодская области и Коми АССР. Ч. 1. Геологическое описание. — М.: Госгеолтехиздат, 1963. — С. 791-885.
30. Василевская, Т.Н. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния / Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова // ФТТ. — 2009. — Т. 51. — Вып.12. — С. 2386-2393.
31. Витязь, П.А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Беларуси / П.А. Витязь // ФТТ. — 2004. — Т. 46. — Вып. 4. — С. 591-595.
32. Вишневский, С.А. Астроблемы / С.А. Вишневский. — Новосибирск: ООО «Нонпаралель», 2007. — 288 с.
33. Вишневский, С.А. Импактные алмазы. Особенности, происхождение и значение / С.А. Вишневский, В.П. Афанасьев, Н.А. Пальчик, К.П. Аргунов. — Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1997. — 53 с.
34. Вяткин, Г.П. Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами / Г.П. Вяткин, Е.М. Бойтингер, Л.А. Песин. — Челябинск: Изд. ЧГТУ, 1996. — 104 с.

35. Геологический словарь: в трех томах / Гл. ред. О.В. Петров. – 3-е изд., перераб. и доп. – СПб: ВСЕГЕИ, 2010.
36. Глазовская Л.И. Рингвудит из пемз района Эль Гаско (Эстремадура, Испания) / Л.И. Глазовская, Н.В. Трубкин // Доклады РАН. – Т. 405. – № 3. – 2005. – С. 385-388.
37. Глазовская, Л.И. Петрология рингвудит содержащих пемз района Эль Гаско (западная Испания) / Л.И. Глазовская, В.И. Фельдман // Петрология. – 2012. – Т. 20. – №5. – С. 457-469.
38. Глазовская, Л.И. Особенности образования высокобарных фаз при ударном метаморфизме / Л.И. Глазовская, В.Д. Щербаков // Материалы X-ой Всероссийской петрографической конференции с международным участием "Петрология магматических и метаморфических комплексов". – Томск, 2018. – С. 51-60.
39. 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. – 2015. – № 1. – С. 74-85.
40. Грешняков, В.А. Исследование формирования лонсдейлита из графита / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // ЖЭТФ. – Т. 151. – Вып. 2. – С. 310-321.
41. Григорьева, Т.Н. Тонкая кристаллическая структура флогопитов, подвергнутых воздействию взрыва / Т.Н. Григорьева // Труды ИГиГ СО АН СССР. – 1981. – Вып. 487. – С. 51-56.
42. Григорьянц А.Г. Лазерная техника и технология / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов. – М.: Изд-во Высшая школа, 1987. – 191 с.
43. Даниленко, В.В. Из истории открытия синтеза алмазов / В.В. Даниленко // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 4. – С. 581-584.
44. Даниленко, В.В. Особенности синтеза детонационных наноалмазов / В.В. Даниленко // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 104-116.

45. Данилин, А.Н. К характеристике внутренней структуры толщи аллогенных брекчий и зювитов крупных астроблем / А.Н. Данилин // Метеоритика. – 1982. – Вып.40. – С. 102-106.
46. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение / В.Ю. Долматов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – №. 4. – С. 375-397.
47. Езерский, В.А. Ударно-метаморфизованное углистое вещество в импактитах / В.А. Езерский // Метеоритика. – 1982. – № 41. – С. 134 – 140.
48. Езерский, В.А. Гипербарические полиморфы, возникшие при ударном преобразовании углей / В.А. Езерский // Записки Всесоюзного минералогического общества. – 1986. – № 4(115). – С. 26 – 33.
49. Елисеев, А.П. Особенности оптического поглощения импактного алмаза / А.П. Елисеев, В.П. Афанасьев, С.С. Угапьева // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2019. – Т. 16. – № 1. – С. 55-61.
50. Енокян, В.С. Новое о строении Усть-Карской депрессии на Пай-Хое / В.С. Енокян, М.С. Зенченко, В.Н. Водолазский, В.И. Ящук // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока Европейской части СССР. – Сыктывкар, 1970. – № 6. – С. 238-242.
51. Импактиты / ред. А.А. Маракушева. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 240 с.
52. Иорданский, Н.Н. Следы мезозойской вулканической деятельности на Пай-Хое / Н.Н. Иорданский // Палеонтология и стратиграфия. Сб. 1. – Новосибирск, 1933. – С. 2-3.
53. Исаенко, С. И. Термостимулированное расщепление КР-активных мод лонсдейлита / С. И. Исаенко, Т. Г. Шумилова // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2011. – № 9. – С.29-33.
54. Каминский, Ф.В. Генезис поликристаллических агрегатов алмаз-карбонадо / Ф.В. Каминский // Доклады АН СССР. - 1987. - Т.294. - №2. - С.439-440.

55. Каминский, Ф.В. Новые данные о бразильских карбонадо / Каминский Ф.В., Кирикилица С.И., Еременко Г.К и др. // Доклады АН СССР. - 1979. - Т.249. - С.443-445.
56. Касаточкин, В.И. Исследование карбина, конденсированного из паров углерода / В.И. Касаточкин, В.В. Савранский, Б.Н. Смирнов, В.М. Мельниченко // Доклады АН СССР. – 1974. – Т. 217. – № 4. – С. 796-799.
57. Катастрофические воздействия космических тел / ред. В.В. Адушкина, И.В. Немчинова. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 310 с.
58. Кириллин, А.В. Экспериментальное исследование давления пара углерода в области температур 5000–7000 К с использованием стационарного лазерного нагрева / А.В. Кириллин, М.Д. Коваленко, М.А. Шейндлин, В.С. Живописцев // Теплофизика высоких температур. – 1985. – № 23(4). – С. 699–706
59. Ковалевский В.В. Структура шунгитового углерода / В.В. Ковалевский // Журнал неорганической химии. – 1994. – №. 39. – С. 28–32.
60. Ковалевский, В.В. Структурные исследования природных углеродов / В.В. Ковалевский, П. Бусек // Тезисы докладов международного симпозиума “Углеродсодержащие формации в геологической истории”. – Петрозаводск, 1998. – С. 67
61. Козлов Е.А. Образование рингвудита при ударно-волновом нагружении двуслюдяно-кварцевого сланца (экспериментальные данные) / Е.А. Козлов, Л.В. Сазонова, В.И. Фельдман // Доклады РАН. – 2003. – Т. 309. – № 3. – С. 370–381.
62. Козлов, Е.А. Высокобарические полиморфные модификации минералов в продуктах импактного метаморфизма полиминеральных горных пород / Е.А. Козлов, В.И. Фельдман, Л.В. Сазонова // Материалы международной конференции «Забабахинские научные чтения». – Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2005. – С. 177-178.

63. Козлов, Е.А. Фазовые превращения энстатита в сферических ударных волнах / Е.А. Козлов, Л.В. Сазонова // Петрология. – 2012. – Т. 20. – № 4. – С. 371–382.
64. Колесников, Е.М. Калий-аргоновый возраст карских кратеров и их связь с мел-палеогеновым ударным событием / Е.М. Колесников, М.А. Назаров, Д.Д. Бадюков, М.И. Корина, М.И. Смоляр, В.Л. Мясникова, А.С. Алексеев, Ю.А. Шуколюков // Геохимия. – 1990. – N 4. – С. 495-505.
65. Колесов, Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии / Б.А. Колесов. – Новосибирск, издательство СО РАН, 2009. – 186 с.
66. Колесов Б.А. Закономерности высокоскоростного проникания осесимметричных длинных стержней в прочное полупространство / Колесов Б.А. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”. – 2012. – № 9(9).
67. Комаров, А.Г. Кайнотипные вулканиты Больнеземельской тундры / А.Г. Комаров // Геология СССР. Т.2, ч.1. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – С. 195-211.
68. Корочанцев, А.В. Ударное преобразование битумов: приложение к органическому веществу метеоритов и импактитов: автореферат дис. канд. геол.-мин. наук / А.В. Корочанцев. – М.: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 2004. – 27 с.
69. Кудрявцев, Ю.П. Карбин – третья аллотропная форма углерода / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 1993. – №3. – С. 450-463.
70. Кудрявцев, Ю.П. Карбин – третья аллотропная форма наноуглерода / Ю.П. Кудрявцев, В.Г. Бабаев, М.Б. Гусева, В.В. Хвостов, Н.Ф. Савченко, А.Ф. Александров // Нанотехнологии: разработка, применение — XXI век. – 2010. – №1. – С. 37-52.
71. Курдюмов, А.В. Влияние условий ударного сжатия на превращения графита в лонсдейлит и алмаз / А.В. Курдюмов, В.Ф. Бритун, В.В. Ярош, А.И.

- Даниленко, В.Б. Зелявский // Сверхтвердые материалы. – 2012. – № 1. – С. 27 – 37.
72. Лютоев, В.П. Модификации кремнезема в импактитах Карской астроблемы / В.П. Лютоев, Н.С. Тихомирова // Структура и разнообразие минерального мира: Материалы международного семинара. – Сыктывкар, Геопринт, 2008. – С. 418-421.
73. Мальков, Б.А. Алмазоносные импактиты Карской астроблемы / Б.А. Мальков, В.Л. Андреичев // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2010. – №3. – С. 5-11.
74. Мальков, И.Ю. Образование ультрадисперсной алмазной фазы углерода в условиях детонации гетерогенных смесевых составов / И.Ю. Мальков // Физика горения и взрыва. – 1991. – № 5. – С. 136-140.
75. Ман, Л.И. Кристаллические фазы углерода / Л.И. Ман, Ю.А. Малиновский, С.А. Семилетов // Кристаллография. – 1990. – Т. 35. – № 4. – С. 1029-1039.
76. Мартиросян О.В. (2014) Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералоидов. Автореферат дис. док. геол.-мин. наук. Сыктывкар, 38 с.
77. Максименко, Н.И. Петрологическая характеристика разновидностей зювитов Карской астроблемы (Пай-Хой, Россия) / Н.И. Максименко, Т.Г. Шумилова, Н.С. Ковальчук // Петрология. – 2020. – Т. 28. – № 6. – С. 628-649.
78. Масайтис, В.Л. Алмазы в импактитах Попигайского метеоритного кратера / В.Л. Масайтис, С.И. Футергендлер, М.А. Гневушев // ЗВМО. - 1972. – Ч. 101. – Вып. 1. – С. 108-112.
79. Масайтис, В.Л. Геологические последствия падений кратерообразующих метеоритов / В.Л. Масайтис. – М.: Недра, 1973. – 18 с.
80. Масайтис, В.Л. Некоторые древние метеоритные кратеры на территории СССР / В.Л. Масайтис // Метеоритика. – 1974. – Вып. 33. – С. 64-68.
81. Масайтис, В.Л. Петрология и геология импактитов / В. Л. Масайтис // Проблемы петрологии. – М.: Наука, 1976. – С. 220-231.

82. Масайтис, В.Л. Минеральные ассоциации и минералогические критерии генезиса астроблем / В.Л. Масайтис, М.А. Гневушев, Г.И. Шафрановский // Зап. ВМО. – 1979а. – Ч.108. – Вып.3. – С. 257-273.
83. Масайтис, В.Л. Геологическое изучение метеоритных кратеров и астроблем / В.Л. Масайтис, А.И. Райхлин, Т.В. Селивановская, В.И. Фельдман. – М.: ВИЭМС, 1979б. – 31 с.
84. Масайтис, В.Л. Геология астроблем / В.Л. Масайтис, А.Н. Данилин, М.С. Мащак и др. – Л.: Недра, 1980. – 231 с.
85. Масайтис, В.Л. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы / В.Л. Масайтис, М.С. Мащак, А.И. Райхлин, Т.В. Селивановская. – СПб.: ВСЕГЕИ, 1998. – 178 с.
86. Маслов, М.А. Верхнемезозойские вулкано-тектонические структуры областей активизации крайнего северо-востока европейской части СССР / М.А. Маслов // Эволюция вулканизма в истории Земли. – М., 1973. – С. 213-215.
87. Маслов, М.А. Генезис палеогеновых магм одной из структур северо-востока европейской части СССР / М.А. Маслов // Геодинамика вулканизма и гидротермального процесса. – Петропавловск-Камчатский, 1974. – С. 28-29.
88. Маслов, М.А. О происхождении Карской депрессии / М.А. Маслов // Метеоритика. – 1977. – N 36. – С. 123-130.
89. Мащак, М.С. Геологическая обстановка времени образования импактных кратеров на Пай-Хое / М.С. Мащак // Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя. – Л.: Наука, 1990а. – С. 24-37.
90. Мащак, М.С. Морфология и структура Карской и Усть-Карской астроблем / М.С. Мащак // Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя. – Л.: Наука, 1990б. – С. 37-55.
91. Мелош, Г. Образование ударных кратеров: геологический процесс / Г. Мелош. – М.: Мир, 1994. – 336 с.

92. Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 1. Фазовые равновесия, важные для природного минералообразования. – М.: Наука, 1974. – 514 с.
93. Осолодков, Д.Г. О строении Карской депрессии / Д.Г. Осолодков, С.И. Стрельников, А.П. Швидак, Э.Н. Мягкова, Г.Я. Пономарев // Советская геология. – 1975. – №3. – С. 119-124.
94. Похиленко, Н.П. Импактные алмазы – новый вид высокотехнологичного сырья / Н.П. Похиленко, В.П. Афанасьев, А.В. Толстов, М.А. Ягольницер // ЭКО. – 2012. – № 12. – С. 5-11.
95. Предтеченский М.Р. Полые углеродные наночастицы, углеродный наноматериал и способ его получения. Патент на изобретение RUS 2541012 05.04.2013.
96. Ракин, В.И. Лонсдейлит в двойниковых сростках алмазов уральско-бразильского типа / В.И. Ракин // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2012. – № 4. – С. 18-22.
97. Рысюков, И.А. Молодые вулканические образования Пай-Хоя / И.А. Рысюков // Проблемы Арктики. – 1939. – № 9. – С. 30-48.
98. Рябенко, В.А. Геология и петрология взрывных метеоритных кратеров / В.А. Рябенко, А.А. Вальтер, Е.П. Гуров, Ю.П. Добрянский, В.В. Ефименко, Е.Е. Лазаренко, Р.Б. Ракицкая, А.И. Серебренников. – Киев: Наук. думка, 1982. – 228 с.
99. Свєргун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин. – М.: Наука, 1986. – 279 с.
100. Свєргун, Д.И. Рентгеновское малоугловое рассеяние, синхротронное излучение и структура био- и наносистем / Д.И. Свєргун, Э.В. Штыкова, В.В. Волков, Л.А. Фейгин // Кристаллография. – 2011. – № 56(5). – С. 777–804.
101. Селивановская, Т.В. Импактные брекчии и импактиты Карской и Усть Карской астроблем / Т.В. Селивановская, М.С. Мащак, В.Л. Масайтис //

- Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя. – Л.: Наука, 1990. – С. 55-96.
102. Сладков А.М., Касаточкин В.И., Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П. Диплом на открытие № 107. Бюлл. изобрет., 1972, № 6.
103. Соболев, Н.В. Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере / Н.В. Соболев // Геология и геофизика. – 2006. – № 47(1). – С. 95-104.
104. Сорокин, Е.М. Экспериментальное моделирование микрометеоритного удара на луне / Е.М. Сорокин, О.И. Яковлев, Е.Н. Слюта, М.В. Герасимов, М.А. Зайцев, В.Д. Щербаков, К.М. Рязанцев, С.П. Крашенинников // Геохимия. – 2020. – Т. 65. – № 2. – С. 107-122.
105. Стишов, С.М. Новая плотная модификация кремнезема / С.М. Стишов, С.В. Попова // Геохимия. – 1961. – №10. – С. 837-839.
106. Структуры и текстуры взрывных брекчий и импактитов / науч. ред. В.Л. Масайтис. – Л.: Тр. ВСЕГЕИ. Нов. сер., 1983. – Т.316. – 159 с.
107. Уляшев, В.В. Структурное преобразование шунгита при импульсном лазерном воздействии / В.В. Уляшев, С.И. Исаенко // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента материалы 24-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2015. – С. 157–160.
108. 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. – 2018b. – № 4(4). – С. 41-48.
109. Уляшев, В.В. Моделирование фазовых преобразований в глинистом известняке при импактном воздействии / В.В. Уляшев, С.И. Исаенко // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2018. – № 4. – С. 40-44.
110. 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. – 2018а. – № 8(284). – С. 26–33.
111. Уляшев, В.В. Экспериментальное моделирование фазовых преобразований в слабоупорядоченном углеродном веществе при импактном воздействии / Уляшев, Т.Г. Шумилова, Б.А. Кульницкий, С.И. Исаенко, В.Д. Бланк // Минералогия. – 2020. – № 6(3). – С. 89-103.
112. Устрицкий, В.И. Мезозойские отложения, кайнотипные лавы и туфобрекчии Пай-Хоя / В.И. Устрицкий // Труды Института геологии Арктики. – 1953. – Т. 72.– Вып. 4. – С. 3-13.
113. Фабелинский, И.Л. Комбинационному рассеянию света — 70 лет / И.Л. Фабелинский // УФН. – 1998. – № 168(12). – С. 1341–1360
114. Фельдман, В.И. Кристаллохимический контроль миграции вещества в сферических сходящихся ударных волнах / В.И. Фельдман, Л.В. Сазонова, Е.А. Козлов // Тезисы докладов XIV Российского совещания по экспериментальной минералогии. – Черноголовка, 2001. – С.
115. Фельдман, В.И. Высокобарические полиморфные модификации некоторых минералов в импактитах: геологические наблюдения и экспериментальные данные / В.И. Фельдман, Л.В.Сазонова, Е. А. Козлов // Петрология. – 2007. – Т. 15. – № 3. – С. 241-256.
116. Чеканова, В.Д. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение / В.Д. Чеканова, А.С. Фиалков // Успехи химии. – 1971. – Том 40. – № 5. – С. 777-805.
117. Шейндлин, М.А. Диаграмма состояния углерода в области высоких температур / М.А. Шейндлин // Теплофизика высоких температур. – 1981. – № 19(3). – С. 630–648.
118. Шишкин, М. А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Южно-Карская. Лист R-41 – Амдерма. Объяснительная записка / М. А. Шишкин, С. И. Шкарубо, Е. В. Молчанова, Н. В. Маркина и др. // СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. – 2012. – 536 с.

119. Шорт, Н.М. Ударные процессы в геологии / Н.М. Шорт // Взрывные кратеры на Земле и планетах. – М.: Мир, 1968. – С. 30-67.
120. Шумилова, Т.Г. Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода / Т.Г. Шумилова. – Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2002. – 88 с.
121. Шумилова, Т.Г. Минералогия самородного углерода / Т.Г. Шумилова. – Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2003. – 316 с.
122. Шумилова, Т.Г. Ультравысокобарная ликвация импактного расплава / Т.Г. Шумилова, С.И. Исаенко, Б.А. Макеев, А.А. Зубов, С.Н. Шанина, Е.М. Тропников, А.М. Асхабов // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 480. – № 1. – С. 90-93.
123. Юдин, В.В. Нижнемеловые отложения Карской впадины (СевероВосточный Пай-Хой) / В.В. Юдин, Л.Б. Лодкина // Фанерозой европейского Севера России: тр. Ин-та геол. Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 1992. – Вып. 75. – С. 107-112.
124. Юдович, Я.Э. Геохимия и рудогенез черных сланцев Пай-Хоя / Я.Э. Юдович, А.А. Беляев, М.П. Кетрис. – СПб.: Наука, 1998. – 366 с.
125. Юшкин, Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгитов: данные растровой туннельной микроскопии / Юшкин Н.П. // Доклады АН. – 1994. – № 337(6). – С. 800–803.
126. Юшкин, Н.П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы / Н.П. Юшкин // Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. – СПб.: Наука, 1995. – С. 4–14.
127. Юшкин, Н.П. Сценарий и основные параметры Карского импактного события / Н.П. Юшкин, А.Ю. Лысюк // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2001. – № 8. – С. 14-17.
128. Afanasiev, V. Impact diamonds: types, properties and uses / V. Afanasiev, N. Pokhilenko, A. Eliseev, S. Gromilov, S. Ugarieva, V. Senyut // 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019). "Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences". – 2019. – P. 179-182.

129. Ahrens, T.J. Shock compression of crustal rocks: data for quartz, calcite and plagioclase rocks / T.J. Ahrens, V.G.Jr. Gregson // *Journal of Geophysical Research*. – 1964. – V. 69. – P. 4839-4874.
130. Anderson, O.L. A decade of progress in Earth's internal properties and processes / O.L. Anderson // *Science*. – 1981. – V.213. – P. 76-82.
131. Avdeev, M.V. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering / M.V. Avdeev, T.V. Tropin, V.L. Aksenov, L. Rosta, V. Garamus, N. N. Rozhkova // *Carbon*. – 2006. – V. 44. P. 954–961.
132. Badyukov, D.D. High-pressure phases in impactites of the Zhamanshin crater (USSR) / D.D. Badyukov // *XVI Lunar and Planetary Science Conference, Houston*. – 1985. – P. 21–22.
133. Basset, J. The fusion of graphite under a very high pressure of argon up to 4000 kg/cm² / J. Basset // *Comptes Rendus*. – 1939. – V. 208. – P. 267.
134. Blank, V.D. High pressure transformation of single-crystal graphite to form molecular carbon–onions / V.D. Blank, V.N. Denisov, A.N. Kirichenko, B.A. Kulnitskiy, S.Yu. Martushov, B.N. Mavrin, I.A. Perezhogin // *Nanotechnology*. – 2007. – V.18. – P.345601 (4 pages).
135. Blank, V.D. The Structures of C₆₀-phases, formed by thermobaric treatment: HREM-studies / V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, G.A. Dubitsky, I. Alexandrou // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. – 2005. – V. 13. – P. 167-177.
136. Bleu, Y. Review of graphene growth from a solid carbon source by pulsed laser deposition (PLD) // Y. Bleu, F. Bourquard, T. Tite, A.S. Loir, C. Maddi, C. Donnet, F. Garrelie // *Frontiers in chemistry*. – 2018. – V. 21(6). – P. 572-590.
137. Bonse, J. Laser-induced periodic surface structures—a scientific evergreen / J. Bonse, S. Höhm, S.V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger // *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*. – 2017. – V. 23(3). – P. 9000615.
138. Boustie, M. Laser shock waves: fundamentals and applications / M. Boustie, L. Berthe, T. de Resseguier, M. Arrigoni // *1st International symposium on laser ultrasonics: science, technology and applications*. – Montreal, Canada, 2008.

139. Bundy, F.P. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 / F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.U. Mao, A.F. Goncharov // *Carbon*. – 1996. -V. 34. – N 2. – P. 141-153.
140. Buseck, P.R. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia / P.R. Buseck, L.P. Galdobina, V.V. Kovalevski, N.N. Rozhkova, A.Z. Zaidenberg, J.W. Valley // *The Canadian Mineralogist*. – 1997. – V. 35. – № 6. – P. 1363-1378.
141. Cancado, L.G. General equation or determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy / L.G. Cancado, K. Takai // *Applied physics letters*. – 2006. – V. 88. – P. 163106.
142. Chao, E.T.C. First natural occurrence of coesite / E.T.C. Chao, E.M. Shoemaker, B.M. Madsen // *Science*. – 1960. – V. 132. – P. 220–222.
143. Chao, E.T.C. Pressure and temperature histories of impact metamorphosed rocks — based on petrographic observations // B.M. French and N.M. Short (eds.). *Shock Metamorphism of Natural Materials*. Baltimore: Mono Book Corp., 1968. – P. 135-158.
144. Chao, E.T.C. Shock effects in certain rock-forming minerals / Chao E.C.T. // *Science*. – 1967. – V. 156(3772). – P. 192—202.
145. Dence, M.R. Shock zoning at Canadian craters: petrography and structural implications // M.R. Dence, B.M. French, N.M. Short (eds.). *Shock Metamorphism of Natural Materials*. – Baltimore: Mono Book Corp., 1968. – P. 169—184.
146. Dence, M.R. Terrestrial impact structures: principal characteristics and energy considerations / M.R. Dence, R.A.F. Grieve, P.B. Robertson, D.J. Roddy, R.O. Pepin and R.B. Merrill (eds .) // *Impact and Explosion Cratering*. – New York: Pergamon Press, 1977. – P. 247—275.
147. Diaz-Martinez, E. Evidence for a small meteorite impact in Extremadura (W. Spain) // E. Diaz-Martinez, E. Sanz-Rubio, C. Fernandez et al. // *Impact Markers in the Stratigraphic Record: 6 ESF – Impact Workshop*. – Granada (Spain), 2001. – P. 21–22.

148. Dresselhaus, M.S. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. – Berlin, Springer–Verlag, 2001. – 453 p.
149. El Goresy, A. New allotropic form of carbon from the Ries crater // A. El Goresy, G. Donnay // *Science*. – 1968. – № 161. – 363-364.
150. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. – 2004. – V. 362. – P. 2477–2512.
151. Fortov, V.E. Liquid metals and liquid carbon: some similar properties at high temperatures / V.E. Fortov, V.N. Korobenko, A.I. Savvatimskiy // *EPJ Web of conferences*. – 2011. – V. 15. – P. 02001.
152. French, B.M. Traces of Catastrophe: a handbook of shock-metamorphic effects in terrestrial meteorite impact structures / B.M. French. – LPI Contribution #954. Houston: Lunar and Planetary Institute, 1998. 120 p.
153. French, B.M. The convincing identification of terrestrial meteorite impact structures: what works, what doesn't, and why / B.M. French, C. Koeberl // *Earth science*. – 2010. – V. 98. – P. 123-170.
154. Frondel, C. Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond / C. Frondel, U.B. Marvin // *Nature*. – 1967. – V. 214. – P. 587-589.
155. Galli, G. Ab initio calculation of properties of carbon in the amorphous and liquid states / G. Galli, R.M. Martin et al. // *Physical review B*. – 1990. – V. 42. – N 12. – P. 7470.
156. Gault, D.E. Impact cratering mechanics and structures / D.E. Gault, W.L. Quaide, V.R. Oberbeck, B.M. French and N.M. Short (eds.). // *Shock Metamorphism of Natural Materials*. Baltimore: Mono Book Corp., 1968. – P. 87—99.
157. Gerasimov, M.V. Physics and chemistry of impacts / M.V. Gerasimov, B.A. Ivanov, O.I. Yakovlev, Yu.P. Dikov // *Laboratory astrophysics and space research*. – 1999. – V. 236. – P. 279–330.

158. Ghiringhelli, L.M. High-pressure diamondlike liquid carbon / L.M. Ghiringhelli, J.H. Los, E.J. Meijer, A.F.D. Frenkel // *Physical review B.* – 2004. – V. 69. – P. 100101(R).
159. Ghiringhelli, L.M. Liquid carbon: structure near the freezing line / L.M. Ghiringhelli, J.H. Los, E.J. Meijer, A.F.D. Frenkel // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – V. 17. – P. 3619-3624.
160. Giessibl, F. Advances in atomic force microscopy / F. Giessibl // *Reviews of modern physics.* – 2003. – V. 75(3). – P. 949-983.
161. Glass, B.P. North-American tektite debris and impact ejecta from DSDP Site 612 // *Meteoritics.* – 1989. – V. 24. – P. 415-420.
162. Glatter, O. Small-Angle X-ray Scattering / O. Glatter, O. Kratky. – London: Academic Press Inc. Ltd, 1982. – 515 p.
163. Gokcen, N.A. / N.A. Gokcen, E.T. Chang, T.M. Poston, D.J. Spencer // *High Temp. Sci.* – 1976. – V. 8. – P. 81.
164. Graf, D. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene / D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz // *Nano letters.* – 2007. – V. 7(2). – P. 238-242.
165. Grieve, R.A.F. Terrestrial impact: The record in the rocks / R.A.F. Grieve // *Meteoritics.* – 1991. – V. 26. – P. 175-194.
166. Grieve, R.A.F. Cratering processes: As interpreted from the occurrence of impact melts, in impact and explosion cratering / R.A.F. Grieve, M.R. Dence, P. B. Robertson. – New York, 1977. – P. 791–814.
167. Haaland, D.M. Graphite-liquid-vapor triple point pressure and the density of liquid carbon / D.M. Haaland // *Carbon.* – V 14. – № 6. – P. 357-361.
168. Haaland, D.M. Determination of the solid-liquid-vapor triple point pressure of carbon / Haaland D.M. – New Mexico, Technical report Sandia national laboratories, 1976. – 45 p.
169. Harris, P.J.F. Structure of non-graphitising carbons / P.J.F. Harris // *Int. Mater. Rev.* – 1997. – V. 42. – P. 206–218.

170. Harris, P.J.F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons / P.J.F. Harris // *Philosophical magazine*. – 2004. – № 84(29). P 3159-3167.
171. Harris, P.J.F. Harris P.J.F. (2005) New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Critical reviews in solid state and material sciences*, 30, 235–255.
172. Heimann, R.B. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Y. Koga // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – P. 1654-1657
173. Holsapple, K.A. The scaling of impact phenomena / K.A. Holsapple // *International Journal of Impact Engineering*. – 1987. – V. 5. – P. 343-355.
174. Ingham, B. SAXSFit: A program for fitting small-angle x-ray and neutron scattering data / B. Ingham, H. Li, E.L. Allen, M.F. Toney // arXiv:0901.4782v1. P. 1.
175. Jenkins, G. M. Structure of glassy carbon / G. M. Jenkins, K. Kawamura // *Nature*. – 1971. – V. 231. – P. 175-176.
176. Johnson, S.L. S.L. Johnson, P.A. Heimann, A.G. MacPhee, A.M. Lindenberg, O.R. Monteiro, Z. Chang, R.W. Lee and R.W. Falcone / Bonding in liquid carbon studied by time-resolved X-ray absorption spectroscopy // *Phys. Rev. Letter*. – 2005. – V. 94. – P. 057407.
177. Jurkiewicz, K. Modelling of glass-like carbon structure and its experimental verification by neutron and X-ray diffraction / K. Jurkiewicz, S. Duber, H.E. Fischer, A. Burian // *J. Appl. Crystallogr.* – 2017. – V. 50. – P. 36-48.
178. Kaminsky, F.V. Internal texture and syngenetic inclusions in carbonado / F.V. Kaminsky, R. Wirth, L. // *The canadian mineralogist*. – 2013. – V. 51. – № 1. – P. 39-55.
179. Katsumata, Y. Selforganization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization / Y. Katsumata, T. Morita, Y. Morimoto, T. Shintani, T. Saiki // *Applied physics letters*. – 2014. – V. 105(3). – P. 031907.
180. O 'Keefe, J.A. Tektites and their origin / J.A. O 'Keefe. – New York-Amsterdam: Elsevier, 1976. – 254 p.

181. Kenkmann, T. Structural geology of impact craters / T. Kenkmann, M.H. Poelchau, G. Wulf // *Journal of structural geology*. – 2014. – V. 62. – P. 156–182.
182. Kieffer, S.W. Shock processes in porous quartzite: transmission electron microscope observations and theory / S.W. Kieffer, P.P. Phakey, J.M. Christie // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1976. – V. 59. – P. 41-93.
183. Kieffer, S.W. The role of volatiles and lithology in the impact cratering process / S.W. Kieffer, C.H. Simmonds // *Reviews of Geophysics and Space Physics*. – 1980. – V. 18. – N 1. – P. 143-181.
184. Kissel, J. Ion formation by impact of fast dust particles and comparison with related techniques / J. Kissel, F.R. Kruger // *Applied physics letters*. – 1987. – V. 42. – № 1. – P. 69-85.
185. Korneev, V.N. Current status of the small-angle station at Kurchatov center of synchrotron radiation / V.N. Korneev, N.I. Ariskin, V.I. Shishkov, V.P. Gorin, P.M. Sergienko, A.M. Matyushin, V.A. Shlektarev, A.A. Vazina, M.A. Sheromov, V.M. Aul'Chenko, A.V. Zabelin, V.G. Stankevich, L.I. Yudin // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2005. – V. 543. – № 1. – P. 368–374.
186. Kvasnytsya, V. Micromorphology and internal structure of apographitic impact diamonds: SEM and TEM study / V. Kvasnytsya, R. Wirth // *Diam. Relat. Mater.* - 2013. – № 32. – P. 7–16.
187. Kvasnytsya, V.M. Unusual Nano-Microcrystals of Natural Diamond / V.M. Kvasnytsya // *J. Superhard Mater.* – 2018. – V. 40. – P. 229–235.
188. Langenhorst, F. Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations / F. Langenhorst // *Bulletin of the Czech geological survey*. – 2002. – V. 77(4). P. 265-282.
189. Langenhorst, F. Characteristics of shocked quartz in Late Eocene impact ejecta from Massignano (Ancona, Italy): clues to shock conditions and source craters / F. Langenhorst, A.K. Clymer // *Geology*. – 1996. – V.24. – № 61. – P. 487-490.

190. Langenhorst F., Deutsch A. (1998) Mineralogy of astroblemes—terrestrial impact craters / Mineral matter in space, mantle, ocean floor, biosphere, environmental management, and jewelry (ed Marfunin AS). Berlin: Springer, 95–119.
191. Langenhorst, F. Shock metamorphism of minerals / F. Langenhorst, A. Deutsch // *Elements*. – 2012. – V. 8. – P. 31-36.
192. Langenhorst, F. Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observations and theory / F. Langenhorst, D. Stöffler // *Meteoritics*. – 1994. – V. 29. – P. 155-181.
193. Langenhorst, F. A comparative study of impact diamonds from the Popigai, Ries, Sudbury, and Lappajarvi craters / F. Langenhorst, G. Shafranovsky, V.L. Masaitis, // *Meteoritics & Planetary Science*. – 1998. – V. 33(4). – P. A90–A91.
194. LaRosa, M. Über das Schmelzen des Kohlenstoffs mittels des Jouleschen Effektes / M. LaRosa // *Ann. Der Physik*. – 1911. – V. 331(1). – P. 95-105.
195. Li, Q.-Q. Raman spectroscopy at the edges of multilayer graphene / Q.-Q. Li, X. Zhang, W.-P. Han, Y. Lu, W. Shi, J.-B. Wu, P.-H. Tan // *Carbon*. – 2015. – V. 85. – P. 221-224.
196. Lian, W. The transformation of acetylene black into onion-like hollow carbon nanoparticles at 1000 °C using an iron catalyst / W. Lian, H. Song, X. Chen, L. Li, J. Huo, M. Zhao, G. Wang // *Carbon*. – 2008. – V. 46. № 3. – P. 525-530.
197. López-Lorente, A.I. Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state / A.I. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel // *Analyst*. – 2014. – V. 139. – № 1. – P. 290-298.
198. Martini, J.E.J. Coesite and stishovite in the Vredefort Dome, South Africa / Martini J.E.J. // *Nature*. – 1978. – V. 272. № 5655. – P. 715-717.
199. Maxwell DE (1977) Simple Z model of cratering, ejection and the overturned flap. In: Roddy DJ, Pepin RO, Merrill RB (eds) *Impact and Explosion Cratering*. Pergamon Press, New York, pp 1003–1008.
200. May, P.V. Multiwavelength Raman Spectroscopy of Nanodiamond Particles / P.V. May, Ph. Overton, J.A. Smith, K.N. Rosser // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2008. – V. 1039.

201. McCammon, C.A. Crystal chemistry of ferric iron in (Mg, Fe)(Si, Al)O₃ majorite with implications for the transition zone / C.A. McCammon, N.L. Ross // *Phys. Chem. Minerals.* – 2003. – № 30. – P. 206-216.
202. Melosh, H.J. Impact cratering, a geological process / H.J. Melosh. – Oxford Univ Press. New York, 1989. – 245 p.
203. Montanari, A. Impact stratigraphy. The Italian record. *Lecture Notes in Earth Sciences.* / A. Montanari, C. Koeberl – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – 364 p.
204. Nazarov, M.A. Morphology of the Kara and Ust’Kara impact craters, USSR / M.A. Nazarov, D.D. Badjukov, A.S. Alekseev // *Lunar Planet. Sci.* – 1989.- V. 20. – P. 762–763.
205. Nazarov, M.A. The Kara structure as a possible K/T impact site / M.A. Nazarov, D.D. Badjukov, A.S. Alekseev // *Lunar Planet. Sci.* – 1992. – V. 23. –P. 969–970.
206. Németh, P. Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material / P. Németh, L. Garvie, T. Aoki, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, P. Buseck // *Nat Commun.* – 2014. – № 5. – P. 5447.
207. No, Y.-S. Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using Si peak analysis / Y.-S. No, H.K. Choi, J.-S. Kim, H. Kim, Y.-J. Yu, C.-G. Choi, J.S. Choi // *Scientific reports.* – 2018. – V. 8. – P. 571.
208. Osinski, G. R. Impact cratering: Processes and products / G. R. Osinski, E. Pierazzo. – John Wiley & Sons, 2012. – 330 p.
209. Pesin, L.A. Review Structure and properties of glass-like carbon / L.A. Pesin // *Journal of materials scienc.* – 2002. – V. 37. – P. 1–28.
210. Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, Processing and Applications / H.O. Pierson. – New Mexico, 1993. – 420 p.
211. Piscanec, S. Ab initio resonant Raman spectra of diamond-like carbons / S. Piscanec, F. Mauri, A. Ferrari, M. Lazzeri, J. Robertson // *Diam. Relat. Mater.* – 2005. – V. 14. – P. 1078–1083.

212. Pittarello, L. Meteoroid atmospheric entry investigated with plasma flow experiments: Petrography and geochemistry of the recovered material / L. Pittarello, S. Goderis, B. Soens, S.J. McKibbin, G. Giuli, F. Bariselli, B. Dias, B. Helber, G.O. Lepore, F. Vanhaecke, C. Koeberl, T.E. Magin, P. Claeys // *Icarus*. – 2019. – V. 331. – P. 170-178.
213. Poelchau, M. The MEMIN research unit: scaling impact cratering experiments in porous sandstones / M. Poelchau, T. Kenkmann, K. Thoma, T. Hoerth, A. Dufresne, F. Schafer // *Meteoritics & Planetary Science*. – 2013. – V. 48. – № 1. – P. 8–22.
214. Popov, M. Ultrasmall diamond nanoparticles with unusual incompressibility / M. Popov, V. Churkin, D. Ovsyannikov et al. // *Diamond & Related Materials*. – 2019. – № 96. – P. 52–57.
215. Popov, M. Raman spectra and bulk modulus of nanodiamond in a size interval of 2–5 nm / M. Popov, V. Churkin, A. Kirichenko, V. Denisov, D. Ovsyannikov, B. Kulnitskiy, I. Perezhugin, V. Aksenonkov, V. Blank // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – V. 12. – № 561.
216. Praver, S. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond / S. Praver, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, J.O. Orwa, L.A. Bursill, J.L. Peng // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 332. – P. 93–97.
217. Puerto, D. Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon / D. Puerto, M. Garcia-Lechuga, J. Hernandez-Rueda, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel // *Nanotechnology*. – 2016. – V. 27. – P. 265602.
218. Ringwood, A.E. The pyroxene-garnet transformation in the earth's mantle / A.E. Ringwood // *Earth and planetary science letters*. – 1967. – № 2. – P. 255-263.
219. Ringwood, A.E. The system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 at high pressures and temperatures / A.E. Ringwood, A. Major // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 1970. – V. 3. – P. 89-108.

220. Rotkin, S.V. Analysis of non-planar graphitic structures: from arched edge planes of graphite crystals to nanotubes / S.V. Rotkin, Yu. Gogotsi // *Material Research Innovations*. – 2002. – V. 5. – P. 191-200.
221. Sadezky, A. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information / A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Poschl // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – P. 1731–1742.
222. Savvatimskiy, A.I. Liquid carbon density and resistivity / A.I. Savvatimskiy // *Journal of Phys.: Cond. Matter*. – 2008. – V. 20. – P. 114112.
223. Savvatimskiy, A.I. Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963–2003) / A.I. Savvatimskiy // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – P. 1115-1142.
224. Savvatimskiy, A. Experimental electrical resistivity of liquid carbon in the temperature range from 4800 to ~20,000 K / A. Savvatimskiy // *Carbon*. – 2009. – V. 47. – № 10. – P. 2322-2328.
225. Savvatimskiy, A. Carbon at high temperatures / A. Savvatimskiy. – Springer series in material science, 2015. – 257 p.
226. Schoessov, G.J. Graphite triple point and solidus-liquidus interface experimentally determined up to 1000 atm. / G.J. Schoessov // *Phys. Rev. Letters*. – 1968. – V. 21. – № 11 – P. 738-741.
227. Shiraishi, M. Graphitization of carbon / M. Shiraishi // Ch. 3 Kaitei tansozairyo minyumon. – Tokio: Carbon Soc. Japan, 1984. – P. 29.
228. Shumilova, T.G. Enigmatic poorly structured carbon substances from the alpine foreland, southeast germany: evidence of a cosmic relation / T.G. Shumilova, S.I. Isaenko, B.A. Makeev, K. Ernstson, A. Neumair, M.A. Rappenglück // 43rd Lunar and Planetary Science Conference. – The Woodlands, Texas, 2012. – P. 1430.
229. Shumilova, T. Onion-like carbon in impact diamonds from Popigai astrobleme / T. Shumilova, V. Kis, V. Masaitis, S. Isaenko, B. Makeev // *European Journal of Mineralogy*. – 2014. – V. 26. – P. 267-277.

230. 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.
231. 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.
232. 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.
233. Shumilova, T.G. Nanostructure of sugar-like after-coal impact diamonds / Shumilova T.G., Isaenko S.I. // *Mineralogy and petrology*. – 2019. – V. 113. – P. 583-592.
234. Stoffler, D. Progressive metamorphism and classification of shocked and brecciated crystalline rocks at impact craters / D. Stoffler // *Journal of Geophysical Research*. – 1971. – V. 76. – N 23. – P. 5541-5551.
235. Stoffler, D. Deformation and transformation of rock-forming minerals by natural and experimental shock processes: I Behavior of minerals under shock compression / D. Stoffler // *Fortschritte der Mineralogie*. – 1972. – V. 49. – P. 50-113.
236. Stoffler, D. Shock metamorphism in nature and experiment: basic observations and theory / D. Stoffler, F. Langenhorst // *Meteoritics*. – 1994. – V. 29. – P. 155-181.
237. Trieloff, M. The age of the Kara impact structure, Russia / M. Trieloff, A. Deutsch, E.K. Jessberger // *Meteorit. Planet. Sci.* – 1998. – V. 33. – P. 361–372.
238. Wackerle, J. Shock wave compression of quartz / J. Wackerle // *Journal of Applied Physics*. – 1962. – V. 33. – P. 922-937.
239. Walter, L.S. Coesite discovered in tektites / L.S. Walter // *Science*. – 1965. – V. 147. – P. 1029-1032.

240. Watts, O. P. On the fusion of carbon / O. P. Watts, C. E. Mendenhall // *Phys. Rev. (Series I)*. – 1911. – V. 33. – P. 65-69.
241. Williams, O.A. Ultrananocrystalline diamond for electronic applications. Topical review / O.A. Williams // *Semicond. Sci. Technol.* – 2006. – V. 21. – P. R49–R56.
242. Wittmann, A. Shock-metamorphosed zircon in terrestrial impact craters / A. Wittmann, T. Kenkmann, R. T. Schmitt, D. Stöffler // *Meteoritics & Planetary Science*. – 2006. – V. 41. – №. 3. – P. 433-454.
243. Wopenka, B. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy / B. Wopenka, J.D. Pasteris // *Am. Mineral.* – 1993. – V. 78. – P. 533–557.
244. Yoshikawa, M. Raman scattering from diamond particles / M. Yoshikawa, Y. Mori, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 62. – P. 3114–3116.
245. Yoshikawa, M. Raman scattering from nanometersized diamond / M. Yoshikawa, Y. Mori, H. Obata, M. Maegawa, G. Katagiri et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67. – P. 694–696.
246. Zhao, Y.X. Pore structure characterization of coal by synchrotron small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy / Y.X. Zhao, S.M. Liu, E. Derek, Y. Jiang, J. Zhu // *Energy Fuels*. – 2014. – V. 28. – P. 3704-3711.
247. Zou Q. Onion-like carbon synthesis by annealing nanodiamond at lower temperature and vacuum / Q. Zou, M.Z. Wang, Y.G. Li // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2010. – V. 5. – P. 375-382.