

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАРБОНАТ-УГЛЕРОДНЫХ РАСПЛАВАХ, АНАЛОГАХ ПРИРОДНЫХ СРЕД

Спивак А.В. (МГУ геол. ф-т), Литвин Ю.А. (ИЭМ РАН)

Новые методы синтеза алмаза в многокомпонентных карбонат-углеродных расплавах, аналогах природных сред, воспроизводят в эксперименте физико-химические условия природного алмазообразования (Литвин, Жариков, 2000).

Цель настоящей работы состоит в исследовании при высоких давлениях спонтанной кристаллизации и роста единичных кристаллов карбонат - синтетического алмаза на затравочных монокристаллах металл – синтетического алмаза в многокомпонентных карбонат – углеродных расплавах системы $K_2CO_3 - Na_2CO_3 - CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 - C$ с природным химизмом. Специальное внимание уделено элементарным механизмам роста карбонат – синтетического алмаза на затравку (формы и особенности развития ступеней роста).

В данной работе в экспериментах по кристаллизации алмаза впервые был использован многокомпонентный карбонат-углеродный расплав-раствор системы $K_2CO_3-Na_2CO_3-CaCO_3-MgCO_3-FeCO_3-C$. Исходная карбонатная смесь ($K_2CO_3 - 27,21$; $Na_2CO_3 - 2,89$; $CaCO_3 - 26,91$; $MgCO_3 - 17,35$; $FeCO_3 - 25,63$; мас.%) смешивалась с порошком графита марки МГ-ОСЧ зернистостью 0,5 мм в отношении 50:50, мас.%. Схема сборки ячейки для эксперимента подобна использованной в работе (Литвин и др, 1999). Опыты выполнялись в аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» с ячейкой из литографского камня. Точность измерения давления - ± 0.1 ГПа. Точность измерения температуры - $\pm 20^\circ C$.

Особенности техники и методики эксперимента исключают возможность непосредственного наблюдения за ростом кристаллов алмаза. Исследование механизмов роста алмаза осуществляется при анализе поверхностного строения, микроморфологии граней алмазов в образцах. Образцы, - после напыления углеродом или золотом, - исследовались методом сканирующей электронной микроскопии.

Эксперименты проводились при условиях стабильности алмаза $P=5.5-8.5$ ГПа и $T=1200-2000^\circ$. Эти условия экспериментов обеспечивают высокую растворимость углерода в карбонатных расплавах. Пересыщенные состояния растворов углерода в карбонатных расплавах достигаются за счет термоградиентного температурного поля и разницы растворимостей метастабильного графита (источник углерода) и алмаза.

Построена РТ-диаграмма кристаллизации алмаза. Кристаллизация алмаза происходит в пределах области, ограниченной кривой равновесия графит-алмаз (Kennedy C.S., Kennedy G.C., 1976) со стороны низких давлений и кривой плавления карбонат-углеродной стартовой смеси со стороны низких температур. Спонтанная нуклеация связана с возникновением лабильно пересыщенных к алмазу карбонат – углеродных расплавов – растворов. Для роста новообразованных слоев алмаза на затравку достаточно формирование метастабильно пересыщенных расплавов – растворов. При совместной реализации процессов спонтанной кристаллизации и роста алмаза на затравке эти процессы являются конкурентными и могут заметно влиять друг на друга в зависимости от степени пересыщения углерода в расплаве - растворе (например, спонтанно образованные алмазные сростки способны блокировать поступление потоков растворенного углерода к граням затравок и, наоборот, при росте на затравке в ее окрестности ограничиваются возможности возникновения лабильно пересыщенных растворов, в результате чего спонтанная нуклеация алмаза подавляется).

Характерной особенностью кристаллизации алмаза в многокомпонентных карбонатных системах является интенсивная спонтанная кристаллизация вблизи границы алмаз-графит. Скорость и плотность спонтанной нуклеации существенны, соответственно, около $100 \mu m/min$ и не менее $1-2 \cdot 10^3$ центров кристаллизации/ mm^3 и зависят от РТ – параметров. Кристаллизация алмазов в карбонат-углеродных расплавах-растворах осуществляется в форме октаэдра, развиваются исключительно октаэдрические пирамиды роста; характерны шпинелевые двойники, иногда наблюдается полисинтетическое двойникование.

При росте на затравочных монокристаллах (использованы октаэдрические природные и кубо-октаэдрические металл-синтетические алмазы) наблюдается гладкогранный механизм фор-

мирования новых слоев по грани (111) и шероховатый (октаэдрические микропирамиды) – по (100).

Слои роста на гладких гранях (111) зарождаются у вершин и ребер и распространяются по направлению к центру грани, образуя плоские ступени различной ширины. Слои роста могут зарождаться у одной вершины или грани, при этом образованный извилисто - зубчатый фронт с тригональной геометрией распространяется вдоль октаэдрических граней затравочного монокристалла и формирующих на них последующих слоев. Одновременно могут образоваться несколько фронтов роста. В таком случае при пересечении или наложении этих фронтов роста образуются различные призматические впадины или выступы, изолированные плоскости, блоки - кристаллиты с характерной тригональной геометрией ориентированной относительно грани (111). Между ступенями слоев могут зарождаться новые слои роста. Это обычно треугольники с ровными или зазубренными сторонами.

Поверхность грани (100) практически всегда шероховатая, гладкие участки формируются крайне редко. Зарождение слоев может происходить в различных участках грани, при этом слои роста ориентированы относительно граней (111). Полицентрический рост граней (100) приводит к образованию неровной поверхности. Для кубической грани наиболее характерными элементами микрорельефа являются четырехгранные микропирамиды и микропирамидальные углубления (ямки), блоки-кристаллиты, а также образования из нано- и микрослоев роста тригональной геометрии, ориентированные относительно грани октаэдра. На всех элементах микрорельефа грани куба четко определяются слои роста подчиненные тригональной симметрии. На границе между гранями (111) и (100) слои роста на грани куба являются продолжением слоев роста грани октаэдра.

Все слои роста можно разделить на нано- и микрослои роста (20 - 300 нм и 0,3 - 4 μm соответственно). Причем микрослои роста состоят из нанослоев, которые зарождались практически одновременно от одной вершины или одного ребра и распространялись параллельно подложке, подчиняясь тригональной симметрии. Таким образом, микрослой (ступень роста) развивается одновременно по тангенциальному и нормальному направлениям роста.

В результате проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Многокомпонентные карбонат–углеродные расплавы-растворы являются ростовыми средами природных алмазов (по минералогическим и экспериментальным данным).
2. Кристаллизация алмазов в карбонат-углеродных расплавах-растворах осуществляется в форме октаэдра, развиваются исключительно октаэдрические пирамиды роста
3. Впервые в экспериментах при высоких давлениях и температурах осуществлены процессы роста на гранях (111) и (100) затравочных монокристаллов алмаза в многокомпонентных карбонат – углеродных расплавах с природным химизмом (система $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{CO}_2 - \text{C}$).
4. При росте на затравку осуществляется нормальный и послойный (тангенциальный) механизмы роста. Новообразованные слои алмаза имеют характерную тригональную геометрию и ориентированы относительно грани (111) затравки (подложки).
5. Наноступени роста алмаза высотой от 20 до 300 нм задают характерную тригональную геометрию и являются базовыми элементами для более крупных ростовых ступеней.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проектам №02-05-64684, 03-05-06379 мас), ОНЗ РАН (проект 10-2,2003.6 НШ – 1301.2003.5)

Литература

1. Литвин Ю.А., Жариков В.А. // ДАН. 2000. Т. 372. № 6. С. 808-811.
2. Kennedy C.S., Kennedy G.C. // J. Geophys. Research. 1976. V. 81. №.14. P. 2467-2470.
3. Litvin Yu.A., Chudinovskikh L.T., Saparin G.V. et al. // Diamond and Related Materials. 1999. V.8. P.267-272.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003
Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1_2003/term-5.pdf
Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003
При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,
ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна