На правах рукописи

ACF

# СОЛОПОВА Наталья Алексеевна

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ЗНАЧЕНИЯ (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 5,5 – 84,0 ГПа)

Специальность: 25.00.05 - «минералогия, кристаллография»

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

> Научные руководители: академик РАН, доктор химических наук, профессор УРУСОВ Вадим Сергеевич (МГУ)

> > доктор химических наук, профессор ЛИТВИН Юрий Андреевич (ИЭМ РАН)

Москва – 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	2
Глава 1. Развитие синтетической химии алмаза на основе	9
исследования мантийных алмазообразующих процессов	
1.1. Состояние экспериментальных исследований по кристаллизации алмаза	9
1.2. Алмазообразующие процессы в мантии Земли	15
Глава 2. Методика эксперимента	21
2.1. Аппараты высокого давления типа «наковальня с лункой»	21
и «многопуансонный пресс»	
2.2. Ячейка с алмазными наковальнями и лазерным нагревом	29
2.3. Стартовые материалы	31
2.4. Методы физических исследований	31
Глава 3. Ростовые среды алмаза на основе карбонатных	36
алмазообразующих расплавов верхней мантии Земли	
3.1. Кинетические характеристики роста кристаллов алмаза в	36
карбонатных растворителях углерода	
3.2. Процессы роста алмаза на затравке	51
Глава 4. Кристаллизация алмаза в расплавах-растворах на	58
основе карбонатных включений в «сверхглубинных» алмазах	
4.1. Фазовая диаграмма состояния щелочного карбоната Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	58
4.2. Фазовая диаграмма состояния карбоната магния MgCO <sub>3</sub>	66
4.3. Фазовая диаграмма состояния многокомпонентной карбонатной	74
системы MgCO <sub>3</sub> -FeCO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
Глава 5. Процессы кристаллизации сферического	80
нанополикристаллического алмаза из стеклоуглерода	
5.1. Поведение стеклоуглерода под давлением при комнатной температуре	80
5.2. Формирование компактного поликристаллического наноалмазного	84
агрегата сферической формы («сферического нанокристаллического алмаза»)	
5.3. Свойства стеклоуглерода и «сферического нанокристаллического алмаза»	92
Глава 6. Особенности кристаллизации алмаза из карбонатных расплавов:	96
значение для генетической минералогии и синтетической химии алмаза	
6.1. Особенности кристаллизации «карбонат-синтетического» алмаза	96
6.2. Ростовые среды «сверхглубинного» алмаза в условиях	97
нижней мантии Земли	
6.3. Новый нанополикристаллический материал в развитии	98
экспериментальной аппаратуры сверхвысоких давлений	
Заключение	99
Литература	101

#### введение

### Актуальность исследований

Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в расплавах-растворах многокомпонентных карбонат-углеродных и карбонат-силикат-углеродных систем были мотивированы поисками решения проблемы генезиса алмаза (Литвин и др., 1997, 1998; Sato et al., 1999; Литвин, Жариков, 1999, 2000; Akaishi et al., 2000; Шацкий и др., 2002; Spivak, Litvin, 2004; Сокол и др., 2004; Пальянов и др., 2005; Litvin, 2007; Шушканова, Литвин, 2008; Bobrov, Litvin, 2011). Выбор граничных составов экспериментальных систем был ориентирован на получение алмазообразущих сред, сопоставимых с вероятными для мантийных условий. При этом важна роль аналитических данных минералогии первичных включений в алмазах с глубин 150 - 250 км верхней мантии (Meyer, Boyd, 1968; Соболев, 1974; Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Wang et al., 1996; Титков и др., 2006; Klein-BenDavid et al., 2006, 2007; Zedgenizov et al., 2004, 2007; Logvinova et al., 2008). По результатам физико-химического эксперимента природные материнские среды, общие для алмазов и первичных включений, обоснованы как полностью смесимые карбонат-силикат-углеродные расплавы. В итоге развита мантийно-карбонатитовая модель генезиса алмаза (Литвин, 2009, 2013).

Для многокомпонентных карбонат-углеродных и карбонат-силикат-углеродных (карбонатитовых) ростовых расплавов, подобных природным, экспериментально установлена высокая эффективность нуклеации и массовой кристаллизации алмазов. Выяснилось, что процессы кристаллизации «карбонат-синтетических» (КС) и «металлсинтетических» (МС) алмазов кинетически соизмеримы. Известно, что рост МС-алмазов из пересыщенных растворов углерода в расплавах тяжелых металлов (Fe, Ni, Mn, Co и др.) используется в их промышленном производстве. По оценкам, «карбонат-синтетические» алмазы отличаются от МС-алмазов по кристалломорфологии, реальной примесной структуре и физическим свойствам (Литвин и др., 1998, 1999; Ширяев и др., 2005). Для них характерны однородное секториальное строение кристаллов («октаэдрические» пирамиды роста), отсутствие металлических включений и примесей, специфические особенности дефектной структуры и др. В случае промышленного производства КС-алмазов прогнозируемы позитивные экологические последствия из-за сокращения технологического использования тяжелых металлов.

Актуальное значение приобретают кинетические исследования кристаллизации алмаза в карбонатных и карбонатно-силикатных расплавах-растворах углерода, подобных материнским средам природных алмазов. Ожидаемые результаты важны для синтетической химии и технологии синтеза алмазных материалов (для механообработки,

электроники и др.), а также генетической минералогии алмаза, так как раскрываются физико-химические детали его происхождения.

Актуальной в физико-химическом эксперименте становится и проблема происхождения «сверхглубинных» алмазов, вынесенных кимберлитовыми магмами с глубин 400 – 660 км переходной зоны (ПЗ) и 660 – 800 км нижней мантии (HM) (Harte, Harris, 1994; Stachel et al., 2000; Kaminsky et al., 2001, 2009; Wirth et al., 2009). Эти исследования осуществимы при экстремально высоких давлениях и температурах, присущих ПЗ и HM (с нижними сейсмическими границами при ~13 и ~23 ГПа, соответственно). В проблеме материнских сред алмазов ПЗ и HM первостепенен вопрос о стабильности карбонатных расплавов в соответствующих *PT* - условиях. Симптоматично, что карбонатные минералы - характерные включения в «сверхглубинных» алмазах. Для данного исследования интересна и специфика кристаллизации алмаза в экстремальных статических режимах.

#### Цель и задачи работы

<u>Главная цель</u> настоящей работы состоит в экспериментальном исследовании физикохимических условий и макрокинетики кристаллизации алмаза в расплавах-растворах карбонат-углеродных систем в широком интервале давлений и температур, а также изучении физических свойств новых алмазных материалов. Ею определяются следующие <u>основные задачи работы</u>:

1) Исследование макрокинетических характеристик кристаллизации алмаза в многокомпонентных карбонат-углеродных расплавах-растворах в зависимости от *PT* - параметров.

2) Поисковые исследования условий и оптимальных режимов начальных стадий роста единичных кристаллов алмаза на затравке в карбонат-углеродных расплавахрастворах.

 Изучение фазовых отношений при плавлении простых и многокомпонентных карбонатов в *PT* - условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.

 Получение нанополикристаллического алмазного материала в процессе прямого превращения сферического стеклоуглерода (источник углерода) с участием карбонатных и других химических веществ.

5) Изучение кристалломорфологических, механических и физических свойств полученных алмазных материалов.

### Фактический материал

Экспериментальные физико-химические и макрокинетические исследования роста «карбонат-синтетического» алмаза выполнялись автором в течение 2008-2012 гг. в Институте экспериментальной минералогии РАН на тороидном аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой». Осуществлено более 80 индивидуальных экспериментов при давлениях P = 5,5 - 8,5 ГПа и температурах  $T = 1400 - 1800^{\circ}$ С в многокомпонентных карбонат-углеродных системах. Экспериментальные исследования фазового состояния карбонатных систем как потенциально базовых компонентов алмазообразующих сред выполнялись в 2012 - 2014 гг. в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия). Более 65 экспериментов было проведено на аппаратах высокого давления типа многопуансонный пресс (P = 9.0 - 23.0 ГПа и T = 700 - 2400°C) и на аппарате с алмазными наковальнями и лазерным нагревом (P = 0.01 - 84.0 ГПа и T = 25 - 10003000°С). Сюда также входят эксперименты по изучению кристаллизации наноалмазных материалов. Исследование физических свойств полученных алмазных материалов проводилось с использованием методов сканирующей электронной спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (ИЭМ РАН), Рамановской спектроскопии (Баварский Геоинститут), ИК спектроскопии (ЦНИГРИ), фото- и катодолюминесценции (ИОФ РАН и ИФЗ РАН).

### ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Исследованные лабильно пересыщенные многокомпонентные K-Na-Mg-Caкарбонат-углеродные расплавы демонстрируют высокую алмазообразующую эффективность в *PT* - условиях верхней мантии Земли. Кинетические характеристики массовой кристаллизации алмаза, такие как: плотность нуклеации алмазной фазы и скорость роста кристаллов алмаза, напрямую связаны с *PT* - параметрами эксперимента. Степень пересыщения карбонатного расплава растворенным углеродом по отношению к алмазу резко понижается с уменьшением давления при фиксированной температуре. Плотность нуклеации алмазной фазы уменьшается на два порядка при понижении давления на 1 ГПа. Влияние температуры на степень пересыщения незначительно.

2. Гладкогранный рост монокристаллических слоев «карбонатсинтетического» алмаза на гранях {111} затравочных монокристаллов происходит в области метастабильно пересыщенных углеродом карбонатных расплавов.

3. По данным спектроскопического изучения азотных центров, реальная примесная структура «карбонат-синтетического» алмаза отнесена к смешанному типу Ia+Ib и не зависит от *PT* - условий эксперимента.

4. Простые карбонаты Na и Mg плавятся конгруэнтно, фазовые поля их расплавов стабильны в PT – условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Со стороны высоких температур фазовые поля карбонатных расплавов ограничиваются кривыми разложения с образованием оксидов и углеродной фазы (графита или алмаза). В условиях переходной зоны в карбонат-углеродных расплавах осуществлена спонтанная кристаллизация алмазов различного изотопного состава ( ${}^{12}$ С и  ${}^{13}$ С, а также  ${}^{12+13}$ С).

5. Многокомпонентные Mg-Fe-Na-карбонатные расплавы устойчивы и полностью смесимы в условиях частичного и полного плавления в *PT* – режимах нижней части верхней мантии и переходной зоны Земли. Данные расплавы являются эффективными растворителями элементарного углерода, чем определяется возможность генезиса «сверхглубинного» алмаза.

6. Предложена экспериментальная методика синтеза поликристаллического наноалмазного материала сферической формы при твердофазном превращении сферического стеклоуглерода в экстремальных *PT* - условиях с участием химически различных сред. Физико-химическое влияние среды обнаруживается в приповерхностных участках полученных поликристаллических наноалмазных сфер. Использование легкоплавких материалов (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaCl) ведет к локальной перекристаллизации поверхности поликристаллической наноалмазной сферы в микроалмазы по растворрасплавному механизму. В инертной тугоплавкой среде (MgO) образуется однородный поликристаллический наноалмазный материал.

7. Полученный компактный поликристаллический наноалмазный агрегат сферической формы («сферический нанокристаллический алмаз») демонстрирует высокие прочностные свойства, а также оптическую и механическую однородность.

### Научная новизна работы

Синтезированы кристаллы «карбонат-синтетического» алмаза размерами 100 - 150 мкм и определены их примесные составы и физические свойства. Детально изучено влияние температуры, давления и состава систем на макрокинетику и свойства «карбонат-синтетического» алмаза в широком диапазоне PT - параметров (P = 7,5 - 8,5 ГПа, T = 1500 - 1800°C). Проведены исследования по оптимизации начальных стадий роста «карбонат-синтетического» алмаза на затравке. Исследованы и построены PT – фазовые диаграммы карбонатов Мg и Na, в результате установлены поля стабильности карбонатных расплавов

в диапазоне давлений 12 – 84 ГПа. Определены границы частичного плавления (солидус) и полного плавления (ликвидус) многокомпонентного Mg-Fe-Na-карбоната на *PT* - диаграмме в диапазоне давлений 12 – 18 ГПа. Синтезированы алмазы с углеродом различного изотопного состава как раствор – расплавным методом, так и при разложении карбонатных расплавов на высокотемпературных границах их однофазовых полей. Получен новый оптически и механически однородный компактный поликристаллический наноалмазный материал и изучены его физические свойства.

### Практическая значимость работы

Экспериментальные исследования макрокинетических особенностей массовой «карбонат-синтетического» кристаллизации алмаза В неметаллических средах представляют интерес для развития генетической минералогии и новой синтетической химии алмаза. Экспериментальные доказательства конгруэнтного плавления карбонатов и стабильности карбонатных расплавов в широких интервалах давлений и температур имеют определяющее значение для разработки физико-химических моделей генезиса сверхглубинных алмазов в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли, а также представляют интерес для получения новых алмазных материалов в экстремальных РТ условиях. Однородный компактный поликристаллический наноалмазный материал будет иметь практическое применение в развитии экспериментальной техники при экстремальных давлениях и температурах с алмазными наковальнями и лазерным нагревом и, очевидно, в технологии прецизионной обработки других сверхтвердых материалов. По физическим свойствам «карбонат-синтетические» алмазы имеют признаки, отличающие их от «металл-синтетических» (отсутствие металлических включений, однородный секториальный рост и др.), что может быть в перспективе использовано для материалов электроники и в ювелирном деле.

### Публикации и апробация работы

По теме диссертационной работы автором лично и в соавторстве подготовлено 28 работ: 7 статей в реферируемых журналах ВАК, 21 статьи в сборниках и тезисы конференций. Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях: Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, метрологии и геохимии, ГЕОХИ-ИЭМ РАН (Москва, 2008; 2009; 2012); Конференции молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009; 2010); Международной конференции «Геохимия магматических пород. Щелочной магматизм Земли» (Москва, 2009; Коктебель, 2010); 16-ой Международной конференции по росту кристаллов (Пекин, 2010); XVI

Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2010); XXII Конгрессе и Генеральной ассамблее международного сообщества кристаллографов (Мадрид, 2011); III, IV Всероссийской школе молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2012; 2013); Генеральной ассамблее Европейского геологического союза (Вена, 2012; 2013; 2014); I Европейской минералогической конференции (Франкфурт-на-Майне, 2012); 23-ей Международной Гольдшмидтовской конференция (Флоренция, 2013). Кроме того некоторые результаты представлены в ежегодных сборниках Баварского Геоинститута (Байройт, 2011; 2012; 2013).

### Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы общим объемом 112 страниц, содержит 12 таблиц и 63 рисунков. Список литературы включает 148 наименований.

### Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой кристаллохимии И кристаллографии геологического факультета МГУ, академику В.С. Урусову и доктору химических наук, профессору, заведующему лабораторией флюидно-магматических процессов Института экспериментальной минералогии РАН Ю.А. Литвину. Автор искренне признателен профессору Л.С. Дубровинскому (Баварский Геоинститут, Байройт, Германия) и профессору Н.А. Дубровинской (Университет Байройта, Германия) за научные консультации и плодотворное сотрудничество, практическую помощь в проведении экспериментов. За эффективное содействие, сотрудничество и постоянную помощь на всех этапах исследований автор очень признателен к.г.-м.н. А.В. Спивак (ИЭМ РАН). Автор искренне благодарит академика Д.Ю. Пущаровского и сотрудников кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. Ломоносова за постоянный интерес к работе. Автор очень благодарен сотрудникам ИЭМ РАН Л.П. Редькиной и А.И. Шпагину за всестороннюю техническую помощь в подготовке экспериментов, к.т.н. А.А. Вирюс, к.ф.-м.н. К.В. Вану и А.Н. Некрасову за помощь в электронно-зондовых исследованиях. Автор признателен д.х.н. А.А. Ширяеву (ИОФ РАН), к.ф.-м.н. В.А. Цельмовичу («Борок», ИФЗ РАН) и к.г.-м.н. Г.К. Хачатрян (ЦНИГРИ) за помощь в исследованиях полученных материалов. Хочется искренне поблагодарить сотрудников Баварского Геоинститута к.х.н. А. Курносова, D. Krausse, S.

Кеуssner и R. Njul, которые способствовали успешному выполнению работы. Проведенные автором исследования получили финансовую поддержку гранта Президента РФ для молодых ученых МК-913.2011.5, гранта Президента РФ для ведущих научных школ № НШ-5877-2012.5, гранта РФФИ 14-05-31142, Программы Президиума РАН № П02 «Физика сильно сжатого вещества», грантов РФФИ №№ 11-05-00401 и 13-05-00835, а также международного гранта INTAS 05-1000008-7927 «Алмаз и графит в карбонатных магмах».

# Глава 1. РАЗВИТИЕ СИНТЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ АЛМАЗА НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАНТИЙНЫХ АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

### 1.1. Состояние экспериментальных исследований по кристаллизации алмаза

В конце 1930-х гг. была термодинамически рассчитана кривая равновесия графиталмаз, показавшая, что алмаз является фазой высокого давления (Лейпунский, 1939). В этой же работе был сделан прогноз о вероятной эффективности кристаллизации алмаза в металлических расплавах-растворах углерода при высоких *PT* - параметрах, что и было реализовано экспериментаторами США (Bundy et al., 1955), Швеции (Liander, 1955) и СССР (Верещагин Л.Ф. с сотр. в 1960 гг.). В течение более 50 лет технология получения «металл-синтетических» алмазов путем перекристаллизации метастабильного графита в алмаз в растворах углерода в расплавах тяжелых металлов (Fe, Ni, Co, Mn и др.) при PT условиях стабильности алмаза используется в промышленных масштабах, в основном, индустриально развитыми странами. На РТ диаграмме состояния углерода (Рис. 1) представлена экспериментально изученная область кристаллизации алмаза В металлических средах (Чепуров, 1997).

В 1970 гг. начаты поиски неметаллических растворителей графита для кристаллизации алмаза. В их числе были запатентованы как «катализаторы» превращения графита в алмаз различные карбонаты (Shul'zhenko, Getman, 1971, 1972). В данных работах синтез алмаза проводился в условиях термодинамической стабильности алмаза (при 8,0 – 9,5 ГПа, 1800 – 2100°С) с использованием таких карбонатов, как: CuCO<sub>3</sub>-Cu (OH)<sub>2</sub>, карбонатов щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных металлов (Ca, Ba, Be), а также карбонатов Tl, In и Ga.

В начальном периоде развития новой синтетической химия алмаза на основе растворителей неметаллических углерода главное значение имели тестовые эксперименты, с помощью которых были опробованы по признаку нуклеации алмазной фазы многие вещества. На Рис. 2 указаны РТ - условия синтеза алмаза в различных по химическому составу средах с растворенным углеродом в условиях термодинамической стабильности алмаза. Кристаллизация алмаза была успешно проведена при использовании флюидных компонентов (Akaishi et al., 1990b) и H<sub>2</sub>O в экспериментах при 7,7 ГПа и 1990°С (Hong et al., 1999; Sokol et al., 2001b). Рост алмаза на затравке и спонтанная нуклеация алмаза получены в экспериментах с использованием смеси карбонатов Na и K с (СООН)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O при 5,7 ГПа и 1150-1420°С (Pal'yanov et al., 1999а, 2002а). Ряд работ был направлен на изучение нуклеации алмаза в системе  $H_2O$ -SiO<sub>2</sub> (Akaishi, 1996; Yamaoka et al., 2000). Отметим, что в системе KSiAl<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-С (Борздов и др., 1999) и SiO<sub>2</sub>-С (графит) (Akaishi, 1996) кристаллизации алмаза не наблюдалось. Однако в системе Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-графит имела место интенсивная нуклеация алмаза (Akaishi, 1996).

В работе (Arima et al., 1993) впервые приводятся исследования карбонат-силикатуглеродной системы при давлениях 7,0-7,7 ГПа и температурах 1800-2000°С. В экспериментах с использованием мнокомпонентных карбонат-силикат-углеродных сред, таких как: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 7 ГПа и 1700-1750°С (Борздов и др., 1999); K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MgSiO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> при 6,3 ГПа и 1650°С (Шацкий и др., 2002) – наблюдалась эффективная кристаллизация алмаза.

Спонтанная кристаллизация алмаза была получена также в карбонатно-углеродных расплавах на основе простых карбонатов Mg, Sr, Li, Na, K, Cs и Ca при 7,7 ГПа и 2000-2150°C (Akaishi et al., 1990a, 1993), в системе MgCO<sub>3</sub>- CaCO<sub>3</sub> при 7,7 и в CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 7 ГПа и температуре 1700-1750°C (Sato et al., 1999; Sokol et al., 2001a). Положительные результаты были получены в расплавах бинарных и тройных карбонатов с растворенным углеродом при давлениях от 7 до 11 ГПа и температурах 1400 – 1900°C, представленные в работах (Taniguchi et al., 1996; Litvin et al., 1997-1999).

Различные экспериментальные исследования и результаты по кристаллизации алмаза в карбонат-углеродных расплавах наглядно представлены в таблице 1.



Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния элементарного углерода (Bundy, 1989): 1 – граница равновесия графит / алмаз; 2 – кривая плавления графита; 3 – кривая плавления алмаза; 4 – кривая плавления метастабильного графита; 5 – кривая плавления метастабильного алмаза. Желтым цветом выделена *PT* область синтеза алмаза из графита в металлических расплавах (Чепуров, 1997).



Рис. 2. *РТ* –условия синтеза алмаза в расплавах различного химического состава с растворенным углеродом (Бобров и др., 2011). Черная линия – граница равновесия графит/алмаз (Bundy, 1963). Системы: (а) карбонат-углеродная, (б) карбонат-силикатуглеродная, (в) сульфид-углеродная, (г) С-О-Н флюид-углеродная, (д) хлорид-углеродная. Квадратные поля - результаты экспериментов, представленные в работах: (1) Shu'lzenko, Get'man, 1971,1972; (2) Akaishi et al., 1990a; (3) Литвин и др.,1997; (4) Taniguchi et al., 1996; (5) Пальянов и др., 1998; (6) Литвин и др., 1999; (7) Pal'yanov et al., 1999b; (8) Pal'yanov et al., 2002b; (9) Arima et al., 1993; (10) Литвин, Жариков, 2000; (11) Борздов и др., 1999; (12) Литвин и др., 2002; (13) Sokol et al., 2001b; (14) Литвин, 2003.

# Таблица 1. Экспериментальные данные по кристаллизации алмаза

Карбонатный растворитель углерода	<i>Р</i> , ГПа	T,⁰C	Результаты	Авторы, год публикации
CuCO <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>	8,5-9,8	1900-	Спонтанная	Shul'zhenko,
CaCO <sub>3</sub> и карбонаты Tl,In,Ga,Ba,Be,Li,Na,K		2100	кристаллизация алмаза	Get'man, 1971, 1972
MgCO <sub>3</sub> ,SrCO <sub>3</sub> ,	7,7	2000-	Спонтанная	Akaishi et
карбонаты Li,Na,K,Cs,Ca		2150	кристаллизация алмаза	al.,1990a,1993
$K_2Mg(CO_3)_2 - C,$	9-10	1600-	Спонтанная	Jones et.al., 1995;
MgCO <sub>3</sub> -C		1650	кристаллизация алмаза	Taniguchi et
			2-Э МКМ; октаэлрическая	al.,1996;
			кубоктаэдрическая	
			морфология	
$V M_{2}(CO) = C$	7 1 1	1400-		
$K_2MIg(CO_3)_2$ -C	/-11	1900		Litvin et al.,1997
Na <sub>2</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C	8-10	1700-	Спонтанная	Литвин и
K <sub>2</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –C		1800	кристаллизация алмаза	др.,1998
и NaKMg(CO3)2 -С			(октаэдрические	
0( 3/2			сростки, размером до	
			150 мкм)	
К <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> -С,	5,7	1150-	Спонтанная	Pal'yanov et
$H_2C_2O_4$ •2 $H_2O$		1420	кристаллизация и рост	al.,1999b
			алмаза на затравке.	
			Получено несколько	Pal'yanov et
			единичных спонтанных кристациов адмаза	al.,2002b
Li.CO. C. No.CO. C	7	1400	Спонтонноя	Tomilanko at al
	7	1400-	кристаллизация алмаза.	1999
$K_2 C O_3 - C, C S_2 C O_3 - C$			изучение включений	
			$(CO_2, H_2O, стартовые$	
			карбонаты) в	
			Раман-спектроскопии	
Na <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> -C	5.5	>1650	Рост алмаза на затравке	Kanda et al. 1990
	2,2			,,,

### в карбонатных системах

		4	-	-
$Na_2Ca(CO_3)_2-C$	8,5-9,5	1680-	Формируются	Литвин и
		1800	плоскогранные	др.,1999
			прозрачные бесцветные	
			монокристаллы алмаза	
			и двойники;	
K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C	9,5	1750	грани {111} затравки	
			зарастают-	
			«октаэдрически»,	
			{100}- покрываются	
			шероховатыми слоями.	
	7505	1950	1 Фоло сило по по п	Π
$K_2$ O-Na <sub>2</sub> O-CaO-MgO-	7,5-9,5	1850	Формируются	ЛИТВИН,
FeO-CO <sub>2</sub> -C			плоскогранные	жариков, 1999
			кристаллы алмаза	
			октаэдрического	
	7	1700	габитуса, шпинелевые	
			двойники, сростки.	
			Размеры - от 50 мкм до	
			150 мкм.	
ΜσϹΩς ϹͽϹΩς	7.0.	1700-	Спонтанная	Sato et al 1999
MgeO3,eaeO3,	7,0,	1750		Sokol et al. 2001a
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C	7,7	1750	кристаллизация алмаза	Sokoi et al.,2001a
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -CaCO <sub>3</sub> -	5,5-8,5	1200 -	Спонтанная	Литвин, Спивак,
MgCO <sub>3</sub> -FeCO <sub>3</sub> -		2000	кристаллизация алмаза	2004;
$K_2Ca(CO_3)_2$ -			в виде октаэдров 50-200	Шираер и пр
			мкм; механизм	2005.
			нарастания	2003,
$K_2Mg(CO_3)_2$ -			разноименных граней:	Спивак и др.,
$Na_2Mg(CO_3)_2-C$			{111}-гладкое, {100}-	2006
			шероховатое.	
	0 5	1520		Carazana
$K_2CU_3$ -IN $a_2CU_3$ -CaCU_3-	8,3	1530-	Спонтанная	солопова и др.,
MgCO <sub>3</sub> -FeCO <sub>3</sub> - C		1720	кристаллизация алмаза	2008
			в виде октаэдров 20-60	
			мкм. Плотность	
			нуклеации алмазной	
			фазы 1,8•10 <sup>5</sup> -4,3•10 <sup>5</sup>	

### 1.2. Алмазообразующие процессы в мантии Земли

В последние десятилетия особое внимание уделяется изучению включений в алмазах глубинного происхождения в связи с тем, что данные исследования несут наиболее достоверную информацию о химическом и фазовом составе среды и *PT* условиях природного алмазообразования.

Данные о первичных (сингенетических) включениях наиболее важны в исследованиях, так как представляют собой фрагменты ростовых сред сверхглубинных алмазов и позволяют получить обобщенную характеристику составов гетерогенных материнских сред.

По данным аналитической минералогии кристаллических и расплав/флюидных включений алмазов глубинных месторождений, наиболее часто встречающимися являются включения силикатного, сульфидного, хлоридного и карбонатного составов.

Алмазы верхней мантии Земли характеризуются такими кристаллическими минералами - спутниками, как: оливин, гранаты и пироксены (Соболев, 1974; Meyer, 1987; Гаранин и др., 1991; Harris, 1992; Taylor, Anand, 2004; и др.). Исследование расплав/флюидных включений в глубинных алмазах свидетельствует о присутствии в основном силикатных, хлоридных и карбонатных компонентов в их составах (Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et al., 2001, 2004; Zedgenizov et al., 2004; Ширяев и др., 2005а; Klein-BenDavid et al., 2004, 2007; Титков и др., 2006; Logvinova et al., 2008).

В алмазах, образовавшихся в нижней мантии Земли, характерными минераламиспутниками являются: мейджоритовый гранат, феррипериклаз (Mg, Fe)O, стишовит и магнезиальный перовскит (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> (Scott Smith et al., 1984), которые часто находятся в ассоциации с карбонатными включениями.

По данным о включениях в глубинных алмазах карбонатная среда может выступать в качестве одного из главных компонентов первичной ростовой среды для роста алмазов. Множество работ проводилось по исследованию различных карбонатных включений в алмазах, таких как: сидерит (Stachel et al., 2000), кальцит (Brenker et al., 2007; Wirth et al., 2009; Kaminsky et al., 2009b; Гаранин, 1991; McDade, Harris, 1999; Sobolev et al., 1997), доломит (Kaminsky et al., 2009a; Bulanova et al., 2010; Bulanova, 2008), магнезит (Буланова, Павлова,1987; Leost et al., 2003) и гидрокарбонаты щелочных металлов (Srauder and Navon, 1994; Navon et al., 1988, 2003; Ширяев и др., 2005; Logvinova et al., 2003; Kopylova et al, 2010) (Таблица 2).

Сведения о химическом составе первичных включений в природных алмазах стали мотивом к проведению опытов по физико-химическому моделированию генезиса алмаза в

карбонат-углеродных и карбонат-силикат-углеродных системах (см. Главу 1.1). В тестовых экспериментах (Литвин, Жариков, 1999, 2000) была установлена высокая алмазообразующая эффективность многокомпонентных карбонатных и карбонатсиликатных расплавов с растворенным углеродом, в составах которых воспроизводилось вещество карбонатитовых включений в алмазах Ботсваны (Schrauder, Navon, 1994). Позже эти включения были идентифицированы как затвердевший во включении фрагмент природного ростового расплава на основании данных физико-химического эксперимента (Литвин, 2013).

Попытка согласовать экспериментальные и минералогические данные позволила сформулировать критерий сингенезиса алмазов и первичных включений, в соответствии с которым природная материнская среда должна обеспечить сопряженное образование алмазов и всей совокупности сингенетических включений в них (Litvin, 2007). На основе критерия В физико-химическом эксперименте были исследованы этого многокомпонентные системы перидотит – карбонатит – алмаз и эклогит – карбонатит алмаз и построены их «диаграммы сингенезиса» (Литвин и др., 2008; Бобров, Литвин, 2009; Литвин и др., 2012; Литвин, 2013). Это позволило обосновать химически и парагенетически изменчивые полностью смесимые карбонат-силикат-углеродные расплавы верхней мантии в качестве ростовых сред алмазов и сингенетических включений, разработать генетическую классификацию сингенетических включений, построить обобщенную диаграмму составов материнских сред природных алмазов (Литвин и др., 2012; Литвин, 2013) (Рис. 3).

Полученные в результате достоверные данные о химическом и фазовом составе природных многокомпонентных алмазообразующих сред позволяют использовать их в синтетической химии алмазных материалов на основе неметаллических растворителей углерода.

Ранее была выявлена ингибиторная роль силикатной составляющей карбонатсиликат-углеродных расплавов-растворов для нуклеации алмазной фазы и установлено существование концентрационных барьеров нуклеации алмаза в зависимости от состава системы (Литвин и др., 2008; Литвин, Бобров, 2008; Бобров, Литвин, 2009). Чтобы исключить влияние ингибиторной составляющей, оказалось целесообразным для макрокинетических исследований кристаллизации алмаза избрать многокомпонентную систему Mg-Fe-Ca-Na-K-карбонаты – углерод, состав которой определяется граничной карбонатитовой составляющей первичных карбонатитовых (карбонат-силикатных) включений в алмазах Ботсваны (Schrauder, Navon, 1994) как фрагментов затвердевших ростовых расплавов природных алмазов.

Минерал	Месторождение	Авторы, год публикации
Сидерит FeCO <sub>3</sub>	Гвинея, Канкан	Stachel et al., 2000
Доломит CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Бразилия, трубка Коллиер	Kaminsky et al., 2009a;
		Bulanova et al., 2010
	Гвинея, Мачадо	Bulanova 2008
Кальцит СаСО <sub>3</sub>	Бразилия, Джуин	Brenker et al., 2007; Wirth et al., 2009; Kaminsky et al., 2009b;
	Якутия, трубка Мир	Гаранин, 1991
	Африка, Лесото	McDade, Harris, 1999,
	Якутия, трубка Спутник	Sobolev et al., 1997
Кальцит + Доломит	Бразилия, Сорисо	Hayman et al., 2005;
$CaCO_3 + CaMg(CO_3)_2$		Kaminsky et al., 2009b
Магнезит MgCO <sub>3</sub>	Якутия, трубка Мир	Буланова, Павлова, 1987,
	Намибия	Leost et al., 2003
Карбонаты Са, Na, Mg, Fe	Ботсвана, Джваненг	Srauder and Navon, 1994
Гидрокарбонаты	Заир	Navon et al., 1988, 2003
	Бразилия	Ширяев и др., 2005
	Якутия, тр. Юбилейная	Logvinova et al.,2003
	Конго (Заир)	Kopylova et al, 2010

# Таблица 2. Включения карбонатов в природных алмазах



Рис. 3. Обобщенная диаграмма состава многокомпонентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетических включений в *PT* - условиях верхней мантии Земли (гранат-перидотитовая фация) (Литвин и др., 2012). КБНА – концентрационный барьер нуклеации алмаза, г. п. ж. н. – условная граница полной жидкостной несмесимости.

Для близких по составам многокомпонентных карбонатных систем ранее были определены области лабильно (ОЛР) и метастабильно (ОМП) пересыщенных к алмазу расплавов-растворов и определено положение границы ОЛР/ОМП в интервалах давлений 5,5 – 7,5 ГПа и температур 1300 – 2100°С (Литвин, Спивак, 2004; Spivak, Litvin, 2004). Отмечалась кристаллизация алмаза в виде монокристаллов размерами 50 - 150 мкм исключительно октаэдрического габитуса, шпинелевых двойников и сростков. При наращивании слоев «карбонат-синтетического» алмаза на затравочных кубооктаэдрических монокристаллах «металл-синтетического» алмаза на гранях {111} наблюдался гладкогранный рост, а на гранях {100} – шероховатый микропирамидальный. В отношении реальной примесной структуры «карбонат-синтетический» алмаз характеризуется формированием как одиночных, так и парных азотных центров (Ширяев и др., 2005; Спивак и др., 2006).

По физическим и морфологическим свойствам, алмазы, синтезированные из карбонат-углеродных систем, принципиально отличаются от алмазов, полученных в металлических средах. По своим составам и характеристикам полученные «карбонатсинтетические» алмазы ближе к природным. Кроме того, большое значение имеет простота и экологичность извлечения кристаллов алмаза при обработке образцов. Это позволяет ожидать то, что «карбонат-синтетические» алмазы могут быть новым конкурентно способным материалом для промышленности синтетического алмаза.

Исследования физико-химический условий алмазообразования при *PT*- параметрах переходной зоны и нижней мантии также могут основываться на критерий сингенезиса алмаза и включений. Начаты экспериментальные исследования фазовых отношений компонентов ростовых сред алмаза, фрагменты которых включены в «сверхглубинные» алмазы, с использованием ячейки с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Особый интерес представляют часто встречающиеся карбонатные фазы как, например, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Ряд экспериментальных и вычислительных работ был направлен на изучение структурных изменений карбонатных минералов в экстремальных *PT* – параметрах (Пущаровский, Оганов, 2006; Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012; Fiquet et.al, 2002; Oganov et al., 2008; Isshiki et al., 2004). Полученные данные демонстрируют высокую стабильность карбонатов MgCO<sub>3</sub> и CaCO<sub>3</sub> в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.

Фазовая диаграмма CaCO<sub>3</sub> (Спивак и др., 2011; Spivak et al., 2012) построена в интервале высоких давлений до 43 ГПа и температур до 3300°С. Установлено конгруэнтное плавление CaCO<sub>3</sub> и формирование протяженного однофазового поля его

расплава. При растворении углерода в этом расплаве вблизи низкотемпературной границы конруэтного плавления реализован раствор-расплавный механизм образования алмаза, что представляет интерес для проблемы генезиса «сверхглубинного» алмаза (поскольку геотермальными). Также температуры сопоставимы с обнаружено, что на высокотемпературной границе однофазового поля происходит разложение карбонатного расплава на CaO, алмаз или графит и, вероятно, кислород при температурах выше 3400°С. Этот процесс мало вероятен для генезиса «сверхглубинного» алмаза из-за значительного различия температур с геотермальными и несоответствия критерию сингенезиса алмазов и включений.

Приведенные данные послужили основой для целенаправленного изучения кинетических особенностей кристаллизации алмаза из многокомпонентных карбонатуглеродных систем по составу близких к природным, с более детальным исследованием физических и морфологических свойств полученных алмазов. Применение ячеек с алмазными наковальнями позволяет расширить наши знания в области поведения карбонатных компонентов в области нижней мантии Земли.

### Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Аппараты высокого давления типа «наковальня с лункой» и

#### «многопуансонный пресс»

а) Экспериментальные исследования роста «карбонат-синтетического» алмаза в *PT* – условиях верхней мантии Земли выполнялись в Учреждении Российской академии наук Институте экспериментальной минералогии РАН в лаборатории флюидно – магматических процессов на аппарате высокого давления с тороидным уплотнением типа *«наковальня с лункой»* НЛ-13Т (Рис.4)

Аппарат типа *«наковальня с лункой»* НЛ-13Т работает с применением пресса с усилием в 500 тонн, что позволяет достигать давлений в эксперименте до 14 ГПа. Аппарат включает в себя следующие блоки: гидравлический пресс с гидроприводом, систему с силовыми матрицами из твердого сплава карбида вольфрама, систему измерения давления, ячейку с внутренним нагревателем электросопротивления, систему автоматического регулирования и измерения температуры, а также охлаждающую систему (Рис.5). В данной установке давление создается путем одноосного сжатия пуансонов гидравлическим прессом, обладающим насосом с регулируемой подачей масла.

Наиболее важным элементом аппарата является ячейка высокого давления (Рис. 6). Ячейка состоит из следующих составных частей: 1) контейнер из литографского камня; 2) втулка из MgO; 3) трубчатый графитовый нагреватель; 4) контактовые графитовые электровводы; 5) экспериментальный объем. Во время эксперимента ячейка помещается между двумя твердосплавными матрицами, имеющими в центре фасонные лунки по форме ячейки, и сжимается гидравлическим прессом. Высота ячейки 7,2 мм, диаметр 3,0 мм. Полезный рабочий объем ячейки высокого давления составляет 0,05 см<sup>3</sup>. В качестве нагревателя использовались графитовые ампулы, в которые помещалось исследуемое вещество. В серии экспериментов в ампулу помещались также монокристаллы металлсинтетического алмаза размером 0,3-0,5 мм.

Для оценки давления применяется метод калибровки при комнатной температуре. Этот метод основан на сопоставлении усилия пресса и давления полиморфного превращения в реперном веществе. Для калибровки давления был использован реперный металл висмут Вi, для которого значения давления превращений составляют 2,55 ГПа, 2,69 ГПа и 7,7 ГПа согласно Международной шкале 1968г. Полиморфные превращения Bi фиксировались по изменению его электропроводимости. Показания давления снимались с манометра, показывающего усилие пресса. Показание усилия пресса (по манометру в

условных делениях) по калибровке (Рис. 7) переводится в давление внутри ячейки (Кбар или ГПа). Точность измерения давления составляет ± 0,1 ГПа.

Нагрев внутри ячейки происходит с помощью электрической цепи через графитовый нагреватель. Регулирование подаваемого напряжения на нагреватель осуществлялось через датчик мощности, который имеет выход в милливольтах. Контроль подаваемого напряжения осуществляется через регулятор «Минитерм 300,31». В аппаратуре для синтеза алмаза наиболее оптимален контроль температуры, сочетающий измерения с помощью термопар и оценку температуры по ее зависимости от электрической мощности нагрева.

Для оценки температуры использовалась калибровка «мощность нагрева – температура (°С)» (Рис. 8). Оценка температуры осуществлялась с использованием термопары  $Pt_{70}Rh_{30}$  /  $Pt94Rh_6$  (ПР30/6) диаметром 0,5 мм. Ошибка измерения составляет для температур 1300-1700°С - ± 10°С, для 1750-1900°С - ± 20°С.

б) Экспериментальные исследования по происхождению «сверхглубинного» алмаза в условиях переходной зона и верхней части нижней мантии Земли выполнялись с использованием аппарата высокого давления типа «многопуансонный пресс». Эксперименты проводились в Баварском Геоинституте в г. Байройте (Германия) в лаборатории высоких давлений. Данный аппарат позволяет обеспечивать стабильные температуры и давления в эксперименте в течение длительного времени выдержки (Kawai, Endo, 1970; Ohtani et al., 1987).

Многопуансонный пресс работает с применением гидравлического пресса и позволяет достигать давлений в экспериментальном объеме до 28 ГПа и температур до 2700°С (Frost et al., 2004) (Рис. 9). В ходе работы были использованы прессы Sumitomo, Haymag и Zwick – Voggenreiter с усилием прессов в 1200- ,1000 - и 5000-тонн, соответственно.

Давление в установке создается гидравлическим прессом, который сдавливает два направляющих блока. Каждый блок состоит из трех внешних стальных пуансонов, с поддерживающими клиньями (Рис. 10а). Внешние пуансоны верхнего и нижнего блока образуют кубическую полость, в которую помещается «многопуансонный блок». Данный «многопуансонный блок» состоит из восьми кубов (или внутренних пуансонов) карбида вольфрама WC (Toshiba, класс «F») с треугольными рабочими поверхностями (Рис. 10б). Создаваемое давление зависит от размера рабочей треугольной поверхности пуансонов, в данной работе для экспериментов были использованы наковальни с длиной треугольного ребра 4 - 11 мм. Ячейка высокого давления помещается между внутренними пуансонами (Рис. 10б).



Рис. 4. Общий вид рабочих наковален установки высокого давления типа «наковальня с лункой» НЛ-13Т с ячейкой высокого давления.



Рис. 5. Схема твердофазового аппарата типа наковальня с лункой (Синтез минералов, 1987): 1 – поршень пресса; 2 – опорная плита из твердого сплава BK-15 (металлокерамический сплав на основе карбида вольфрама: WC-85, Co – 15 мас. %); 3 – детали корпуса водяного охлаждения; 4 – герметизирующая прокладка корпуса охлаждения; 5 – рабочая матрица высокого давления из твердого сплава BK-6 (WC-94, Co – 6 мас.%; 6 – твердофазовая ячейка с высокотемпературным реактором; 7 – штуцер для подачи потока охлаждающей воды в зазор между блоками поддержки рабочей матрицы и опорной плиты; 8 – кольца поддержки рабочей матрицы (сталь 35ХГСА или 45ХМНФА); 9 – кольцо безопасности (сталь 3).



Рис. 6. Поперечный разрез ячейки высокого давления: 1 – контейнер из литографского камня; 2 – втулка из MgO; 3 - трубчатый графитовый нагреватель; 4 - контактовые графитовые электровводы; 5 - экспериментальный объем с исследуемым веществом. В центре расположен монокристалл металл-синтетического алмаза, используемый в качестве затравки.



Рис. 7. График калибровки давления ячеек высокого давления с графитовым нагревателем диаметром 5/3 мм «усиление пресса (дел) – давление внутри ячейки (ГПа)».







Рис. 9. Общий вид аппарата высокого давления типа «многопуансонный пресс» Sumitomo с усилием пресса 1200 тонн.

Ячейка высокого давления представляет собой октаэдрический контейнер, изготовленный из MgO или керамики на основе MgO с примесью  $Cr_2O_3$  (5%). На Puc. 11 представлена сборка ячейки высокого давления, которая вмещает в себя нагреватель из графита или LaCrO<sub>3</sub>; теплоизоляцию нагревателя от октаэдра из ZrO<sub>2</sub>; капсулу с образцом; втулку из MgO между капсулой и нагревателем; диски из Mo, проводящие ток между наковальнями и нагревателем; заглушки из пирофиллита и MgO. Стартовые материалы помещались в капсулы из рениевой или платиновой фольги толщиной 0,3 мм. В некоторых экспериментах использовались капсулы из гексагонального *h*-BN. Размер капсул для различных сборок ячеек представлен в таблице 3.

Процесс нагрева соответствует описанному выше для аппарата типа «наковальня с лункой». Температура в эксперименте определялась с использованием W3%Re-W25%Re термопар, расположенных вдоль нагревателя на контакте с капсулой. С внешней стороны термопары присоединялись к автоматическому блоку контроля. В ряде экспериментов температуры определялись по зависимости от электрической мощности нагрева. Для оценки температуры использовалась калибровка «мощность нагрева – температура (°С)». На Рис. 12 представлен пример графиков калибровок температуры при использовании капсул различного химического состава. Точность измерения температуры составляет ± 50 °C.

Давление в эксперименте определялось по калибровке зависимости нагрузки пресса от давления, которые построены на основе полиморфных превращений Ві при комнатной температуре, а также таких материалов, как  $MgSiO_3$  и  $Mg_2SiO_4$  для высоких температур (Рис. 13) (Keppler and Frost, 2005). Точность определения давления в эксперименте оценивается в пределах ± 1 ГПа.



Рис. 10. Схемы основных частей многопуансонного аппарата: (а) направляющий блок с тремя внешними пуансонами и поддерживающими клиньями; (б) внешние пуансоны с ячейкой высокого давления.



Рис. 11. Схема поперечного разреза ячейки высокого давления.

Таблица 3. Размеры образцов для различных ячеек высокого давления для аппарата высокого давления типа «многопуансонный пресс».

Размер октаэдра/размер	Размер капсулы	Максимальное давление
раб.поверхн. пуансона, мм	(высота/диаметр/толщина), мм	в ячейке, ГПа
18/11	3,5•2•0,25	11
14/8	2,6•1,6•0,15	13
10/5	2•1,6•0,15	20
10/4	1,8•1,2•0,15	23



Рис. 12. Графики калибровки температуры в ячейке высокого давления размера 10/5 с нагревателем из LaCrO<sub>3</sub> «мощность (W) – температура (°C)» при 18 ГПа. Для капсулы, вмещающей образец, использовался (1) Re; (2) *h*-BN.



Рис. 13. Калибровка усилия пресса относительно давления в ячейках различного размера «усилие пресса (тонн) – давление внутри ячейки (ГПа)» (Keppler and Frost, 2005).

### 2.2. Ячейка с алмазными наковальнями

Для проведения экспериментов в условиях экстремальных *PT* – параметров были использованы ячейки высокого давления с алмазными наковальнями с двухсторонним лазерным нагревом. Данные опыты также проводились в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия).

Подготовка экспериментов в аппарате с алмазными наковальнями, имеющими форму усеченных пирамидок с рабочими площадками диаметром 250 мкм, осуществляется следующим образом. Вначале формуется рабочая прокладка из листа рения толщиной 200 мкм путем его сжатия между наковальнями. В результате с двух сторон в прокладке возникают отпечатки наковален, разделенные плоским слоем толщиной 30 мкм. По центру такого промежуточного слоя просверливается отверстие диаметром 130 мкм, которое служит по существу камерой высокого давления. В камере располагаются стартовые смеси вместе с миниатюрными рубиновыми зернами-индикаторами давления размером ~5 мкм (Рис. 14). Камера со стартовой смесью герметически закрывается рабочими поверхностями наковален, в некоторых случаях она заполняется сжатым при давлении 120-130 МПа газом Ne.

При проведении эксперимента прокладка с образцом сжимается между алмазными наковальнями сначала при комнатной температуре. При этом давление в образце определяется *in situ* спектроскопически по смещению линии люминесценции рубина (Mao et al., 1986) или по смещению края пика алмазной наковальни (Akahama, Kawamura, 2006). Для нагрева использовалась двусторонняя портативная система лазерного нагрева с терморадиометрической техникой для измерения температуры (Puc. 15) (Dubrovinsky et al., 2009; Kupenko et al., 2012; Shen et al., 2010). Данный метод основывается на излучении радиации горячей точки, или поглотителя лазерного нагрева. В качестве поглотителя лазерного излучения использовался порошок платины Pt, графита на основе изотопа <sup>13</sup>С (Gr) или сферы допированного бором алмаза (ДБА). Температура измерялась в процессе нагрева *in situ* с использованием спектрометра Dilor XY, оснащенного дистанционным объективом и Ar-лазером ( $\lambda$ =514 нм). Точность измерения температурых не вводились.



Рис. 14. Схема сборки ячейки высокого давления с алмазными наковальнями.



Рис. 15. Портативная система двухстороннего лазерного нагрева.

### 2.3. Стартовые материалы

В экспериментах по кристаллизации алмаза из карбонатных расплавов, в качестве растворителя углерода был использован карбонатный расплав с многокомпонентным составом:  $K_2CO_3 - 35,0$ ,  $Na_2CO_3 - 10,0$ ,  $MgCO_3 - 25,0$ ,  $CaCO_3 - 30,0$  мас. %. Это безжелезистый вариант карбонатного состава, изученного ранее (Солопова и др., 2008):  $K_2CO_3 - 27,21$ ,  $Na_2CO_3 - 2,89$ ,  $MgCO_3 - 17,36$ ,  $CaCO_3 - 26,63$ ,  $FeCO_3 - 25,63$ . В качестве источника углерода в экспериментах использовался спектрально чистый синтетический графит на основе изотопа <sup>12</sup>С марки МГОСЧ зернистостью 0,5 мм в отношении 60 /40 мас. %. Кубоктаэдрические монокристаллы «металл – синтетического» алмаза размером 0,5 мм (выращенных в расплавах системы Mn-Ni-C) использовались в качестве затравки в ряде экспериментов.

Для изучения поведения карбонатных расплавов в условиях сверхвысоких давлений и температур были использованы отожженные порошки синтетического MgCO<sub>3</sub> (99,9%), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99,99%, «ALDRIX, Inc.»), а также гомогенизированная многокомпонентная смесь состава: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 30,0; MgCO<sub>3</sub> – 35,0; FeCO<sub>3</sub> – 35,0 мас. %. Для синтеза алмаза на основе изотопа <sup>12</sup>С использовались смеси Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-графит, MgCO<sub>3</sub>-графит и MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-графит в соотношении 60 мас % (карбонат) / 40 мас % (графит марки МГОСЧ).

В некоторых экспериментах использовался синтетический карбонат  $Na_2^{13}CO_3$  на основе изотопа углерода <sup>13</sup>С (99,99%, «ALDRIX, Inc.»).

В ходе экспериментов также использовались сферы стеклоуглерода размером 20 - 50 мкм (99,99 %, «Alfa Aesar»). Для синтеза наноалмазного материала использовались смеси порошка стеклоуглерода с отожженными порошками Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl или MgO.

### 2.4. Методы физических исследований

Методы сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, ИК - микроспектроскопии, катодо- и фотолюминесценции, Рамановской спектроскопии, - использовались в данной работе при изучении экспериментальных образцов.

### Сканирующая электронная микроскопия

Экспериментальные образцы исследовались в Институте экспериментальной минералогии РАН на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (полупроводниковый Si(Li) детектор INCA x-sight) и волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Предварительно образцы напылялись углеродом или

золотом (операторы к.т.н. А.А. Вирюс, А.Н. Некрасов, к.т.н. К.В. Ван). Некоторые образцы исследовались в Баварском Геонституте на сканирующем электронном микроскопе LEO 1530 с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (полупроводниковый Si(Li) детектор INCA x-sight).

### Микрорентгеноспектральный анализ

Составы фаз и текстура образцов определены с использованием сканирующего электронного микроскопа CamScan MV-2300 (VEGA TS 5130MM) с энергодисперсионной приставкой Link INCA Energy 200 в Институте экспериментальной минералогии РАН. Анализы химического состава фаз проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и автоматически пересчитывались на 100% для карбонатных фаз.

### ИК-микроспектроскопия

ИК-спектры образцов были получены на ИК-Фурье спектрометре Nikolet-380, оснащенном микроскопом Centaurus компании Thermo Scientific в ЦНИГРИ (оператор к.г.-м.н. Г.К. Хачатрян). Данный микроскоп позволяет анализировать микрочастицы размером от 50 мкм в диапазоне 650-4000 см<sup>-1</sup> в режимах пропускания и отражения.

### Катодолюминесценция и фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции полученных алмазов были получены на спектрометре LabRam в Институте общей физики РАН при комнатной температуре. Люминесценция возбуждалась лазером с длиной волны 448 нм, мощность лазера 20 мВт (оператор д.х.н. А.А. Ширяев).

Спектры катодолюминесценции (КЛ) в диапазоне 250-900 нм и полихроматические КЛ изображения образцов были получены в Геофизической обсерватории «Борок» Института физики Земли РАН на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega II LMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (полупроводниковый Si(Li) детектор INCA Dry Cool), волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700 и приставкой Gatan MonoCL3 (оператор к.ф.-м.н. В.А. Цельмович). Исследования производились при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе поглощенных электронов на образце 1 нА. Перед исследованиями образцы напылялись золотом.

### Рамановская спектроскопия

Экспериментальные образцы также изучались с использованием Рамановской системы Dilor XY с Ar<sup>+</sup> лазером (514.5 нм, Coherent Innova 300) или LabRam (Horiba Sceintific Inc.) с He-Ne-лазером (длина волны возбуждения 632 нм) в Баварском Геоинституте (Байройт, Германия). Приборы также оборудованы ССD детекторами и дистанционными объективами Olympus с увеличением в 100 раз. Мощность лазера достигала 600 мВт.

# Методика расчета плотности нуклеации, размеров кристаллов и нормальной скорости роста кристаллов

Полученные SEM изображения массовой спонтанной кристаллизации алмаза в закалочном расплаве обрабатывались с помощью программы «ATLAS». В результате были получены статистические данные в виде таблиц. Таблица включает в себя данные по количеству кристаллов (А) в площади снимка, а также максимальный и минимальный размер ребра и др. Программа позволяет вычислить площадь расчетной поверхности (S мкм<sup>2</sup>), что необходимо для дальнейших расчетов.

Для вычисления линейного размера кристалла алмаза, необходимо длину ребра умножить на  $\sqrt{2}$  ( $r_n = a \cdot \sqrt{2}$ ; формула вычисления размера кристалла в октаэдре), так как алмаз кристаллизуется в виде октаэдров. Плотность нуклеации в объеме можно оценить следующим образом:

а) количество зерен в  $m km^2$  необходимо перевести в количество зерен в  $mm^2$ 

 $(1 \text{ MM}^2 - 10^6 \text{ MKM}^2)$ : A sepen - S MKM<sup>2</sup>/10<sup>6</sup>

Х зерен - 1 мм<sup>2</sup>, где Х зерен - искомая величина;

б) найти количество кристаллов алмаза со средним размером, которые поместятся в 1 мм (1000мкм / r<sub>ср.</sub>мкм). Таким образом можно получить количество «слоев» в объеме; количество зерен X в мм<sup>2</sup> умножить на количество «слоев».

С помощью предложенных вычислений можно произвести переход от плоскости к объему, а также найти в нем плотность кристаллизации алмаза и линейный размер кристаллов.

Следует отметить, что таким образом мы можем получить условное значение плотности нуклеации алмазной фазы, определяемое по числу «выживших» монокристаллических индивидов.

Вычисление нормальной скорости роста кристаллов алмаза проходит в два этапа:

а) необходимо найти радиус вписанной в октаэдр окружности по формуле (а•√6)/6,
где а - размер ребра. В данном случае радиус вписанной окружности будет равен
расстоянию от центра зерна до его грани;

б) далее данный радиус делится на время выдержки эксперимента, получаемая величина У имеет размерность мкм/мин.

### Синтез сфер допированного бором алмаза (ДБА)

Сферы допированного бором алмаза (ДБА) синтезировались в многопуансонном аппарате Zwick – Voggenreiter при 2000°С и 18 ГПа, как предложено в работе (Dubrovinskaia et al., 2006). Для синтеза использовались смесь хлорида натрия NaCl, бора В и порошка сферического стеклоуглерода размером в 20 - 50 мкм. Смесь помещалась в капсулу из *h*-BN диаметром 2 мм и высотой 3 мм. Время выдержки эксперимента составляло 5 мин. Полученный материал был идентифицирован методом Рамановской спектроскопии как допированный бором поликристаллический алмаз. На Рис. 16 представлены сравнительные спектры допированного бором алмаза, стеклоуглерода и алмаза.

# Методика измерения температуры плавления прозрачных материалов

Специальный метод был разработан для фиксирования температуры плавления тугоплавких прозрачных материалов, таких как магнезит, в экспериментах с использованием ячейки с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Особенностью метода является использование сферы допированного бором алмаза (ДБА) в качестве поглотителя лазерного нагрева. Данный материал обладает высокой температурой плавления и может выдерживать большие температуры при нагреве. Полученные сферы ДБА загружались в образец между двумя слоями исследуемого вещества. Таким образом, сферы хорошо фиксировались в экспериментальном объеме. Во время лазерного нагрева поглотитель передает тепло окружающему веществу, пока исследуемое вещество не начнет плавиться. При образовании расплава сфера ДБА начинает смещаться и выходит из зоны лазерного пучка (размер ДБА и лазерного пучка соизмеримы). Данное смещение приводит к резкому уменьшению температуры лазерного нагрева (см. Глава 4.2, Рис. 42).

Для того чтобы избежать значительных перепадов температуры на поглотителе, которые могут привести к его механическому разрушению, нагрев сферы ДБА производился с двух сторон. При этом, одна сторона сферы грелась на 300°С ниже чем другая. Данный способ нагрева помогает создать некоторую тепловую нагрузку в нагреваемой зоне для облегчения перемещения сферы при плавлении окружающего образца. В ходе экспериментов в качестве температуры плавления использовалась температура, измеряемая с холодной стороны.



Рис. 16. Рамановские спектры алмаза, стеклоуглерода и алмаза допированного бором.
## Глава 3. РОСТОВЫЕ СРЕДЫ АЛМАЗА НА ОСНОВЕ КАРБОНАТНЫХ АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

Эксперименты по кристаллизации алмаза в многокомпонентных карбонат – углеродных расплавах (Литвин, Спивак, 2004; Spivak, Litvin, 2004) устанавливают высокую эффективность нуклеации алмазной фазы в природных материнских средах с составами первичных карбонат – содержащих многофазовых включений в алмазах (Schrauder, Navon, 1994). Изучение процессов кристаллизации алмаза в преимущественно карбонатных расплавах, которые химически близки к ростовым средам природных алмазов (Litvin, 2007), представляет существенный интерес в связи с развитием синтетической химии алмаза.

Экспериментальное исследование процессов массовой кристаллизации алмаза в многокомпонентном K-Na-Mg-Fe-Ca-C-карбонатном расплаве-растворе углерода показало зависимость от температуры при постоянном давлении (8,5 ГПа) таких важных кинетических характеристик как плотности нуклеации алмазной фазы и скорости роста кристаллов алмаза (Солопова и др., 2008).

В настоящей главе представлены экспериментальные результаты исследований массовой кристаллизации «карбонат-синтетического» алмаза, а также его роста на затравке в карбонат-углеродных растворах-расплавах переменного состава.

## 3.1. Кинетические характеристики роста кристаллов алмаза в карбонатных растворителях углерода

Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза при высоких давлениях и температурах выполнены в лаборатории флюидно-магматических процессов Института экспериментальной минералогии РАН. Эксперименты проводились на аппарате высокого давления типа *"наковальня с лункой"* НЛ-13Т при температурах 1350 - 1800°С и давлениях от 7,0 до 8,5 ГПа, время выдержки 5 - 60 минут. Полученные образцы исследовались методом сканирующей электронной микроскопии совместно с А.А. Вирюс, К.В. Ваном и А.Н. Некрасовым. По полученным снимкам при использовании программы «ATLAS» были проведены расчеты плотности нуклеации алмазной фазы (см. Главу 2).

Условия и результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 4. По *РТ* параметрам все экспериментальные точки находятся в поле термодинамической устойчивости алмаза в области лабильно пересыщенных углеродом к алмазу растворов. Примеры полученных образцов (темные фазы – алмаз, светлые – расплав после закалки) приведены на Рис. 17. В условиях спонтанной нуклеации и массовой кристаллизации алмаза при давлениях от 7,5 до 8,5 ГПа, температурах 1550 - 1800°С и выдержках от 5 до

30 мин. обнаруживается зависимости размеров монокристаллических индивидов алмаза и плотности нуклеации алмазной фазы от давления.

Установлено, что при постоянной температуре  $1600^{\circ}$ С и выдержке 30 мин. плотность нуклеации алмазной фазы понижается от  $1,3 \cdot 10^5$  зерен/мм<sup>3</sup> при 8,5 ГПа до  $3,7 \cdot 10^3$  зерен/мм<sup>3</sup> при 7,5 ГПа (Рис. 18), что свидетельствует об уменьшении степени пересыщения раствора углерода по отношению к алмазу с понижением давления. При данных условиях средний размер кристаллов алмаза увеличивается от 20 до 75 мкм (максимальный размер кристаллов достигает 100 мкм при низком давлении). Полученные данные по плотности нуклеации алмаза в карбонатной среде относятся к диапазону значений  $3 \cdot 10^2 - 10^5$  зерен/мм<sup>3</sup>, который был оценен в работе (Спивак, 2005).

Спонтанная нуклеация алмазной фазы наблюдалась также в поисковых экспериментах по оптимизации роста алмаза на затравке, сделанных в пределах температур 1400 – 1800°С и давлений 7,5 – 8,0 ГПа, при выдержках 30 мин (Таблица 4, эксперименты выделены курсивом). Выяснилось, что при увеличении температуры от 1500°С до 1800°С при давлении 8,5 ГПа плотность нуклеации алмаза уменьшается от  $3 \cdot 10^4$  до  $0,45 \cdot 10^4$  зерен/мм<sup>3</sup> (Рис. 19), при этом средний размер полученных кристаллов алмаза увеличивается от 20 до 40 мкм с максимальными размерами кристаллов до 60 мкм. Нормальная скорость роста октаэдрической грани при 8 ГПа и ~ 1700°С варьирует от 0,4 при 30 мин. до 0,3 мкм/мин при 60 мин. выдержках эксперимента. При этом в условиях 8,5 ГПа и 1600°С данное значение меняется от 1,2 мкм/мин при 10 мин. до 0,7 мкм/мин при 30 мин. выдержке.

При достижении кинетической границы между областями лабильных растворов (ОЛР) и метастабильных пересыщений (ОМП) спонтанная нуклеация алмаза прекращается, а в пределах ОМП происходит рост слоев алмаза на затравочных кристаллах (что сопровождается нуклеацией и массовой кристаллизацией графита, представляющего собой при этом термодинамически нестабильную фазу).

Уменьшение нормальной скорости роста кристаллов при увеличении времени выдержки можно объяснить эффектом «потери объема». Данный эффект является следствием перехода менее плотного графита в более плотный алмаз в условиях высокого гидростатического давления. Такой переход ведет к снижению давления в камере образца при постоянном усилии пресса, что приводит к снижению пересыщения. Можно ожидать, что в замкнутой системе при заданных *PT* параметрах существует оптимальная продолжительность синтеза, при которой достигается максимальный размер синтезируемых кристаллов. Дальнейшее увеличение времени синтеза приведет к исчезновению пересыщения, необходимого для роста алмаза.

# Таблица 4. Условия и результаты выборочных экспериментов по спонтанной нуклеации алмаза в многокомпонентном карбонат-углеродном расплаве-растворе

N⁰	Р,	<i>T</i> , <sup>o</sup> C	t,	Линейный	Максимальный	Плотность	Скорость
	ГПа		МИН	размер	размер	нуклеации,	роста,
				кристаллов,	кристаллов,	зерен/мм <sup>3</sup>	мкм/мин
				МКМ	МКМ		
1870	8,5	1600	30	18	29	1,3•10 <sup>5</sup>	0,3
1869	8,5	1600	10	25	25	5,5• 10 <sup>4</sup>	0,7
2110	8,5	1500	10	20	32	3•10 <sup>4</sup>	0,9
1867	8,5	1800	10	38	62	4,5•10 <sup>3</sup>	3,6
2106	8	1650	30	25	40	2•10 <sup>4</sup>	0,4
2124	8	1650	10	55	100	7,8•10 <sup>3</sup>	3,0
2132	8	1650	5	55	100	$7,8 \cdot 10^3$	5,9
						,	,
2107	8	1700	45	34	60	1,2•10 <sup>4</sup>	0,4
2108	8	1700	60	38	60	$2,8 \cdot 10^3$	0,3
2051	775	1 ( 0 0	10	4.4	00	7 4 10 <sup>3</sup>	0.7
2051	1,15	1600	10	44	90	/,4•10*	2,7
2065	7,5	1600	30	78	80	3,7•10 <sup>3</sup>	0,8
2337	8	1800	30	82	150	2•10 <sup>3</sup>	1,4
2240	0	1700	20	Q /	150	2 7.10 <sup>3</sup>	1.2
2349	0	1700	50	04	130	3,/•10	1,2
2347	8	1700	30	77	130	$0,4 \cdot 10^3$	1,2



Рис. 17. Изображение кристаллов алмаза в закаленном карбонатном расплаве (СЭМ): (а) опыт № 2127: 8,0 ГПа, 1650°С, 10 мин; (б) опыт 2132: 8,0 ГПа, 1650°С, 5 мин; (в) опыт 2130: 8,0 ГПа, 1670°С, 5 мин.



Рис. 18. Зависимость плотности нуклеации алмаза от давления при  $T = 1600^{\circ}$ С, выдержка 30 мин.



Рис. 19. Зависимость плотности нуклеации алмаза от температуры при *P* = 8,5 ГПа, выдержка 10 мин.

#### Морфология кристаллов карбонат-синтетического алмаза

Механизмы роста граней монокристаллического алмаза характеризует их морфологическое исследование методом электронной сканирующей микроскопии.

При давлениях 7,0–8,5 ГПа алмаз эффективно кристаллизуется в растворахрасплавах многокомпонентной карбонат - углеродной системы (использована смесь K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>). В результате проведенных экспериментов были получены кристаллы алмаза размерами от 10 мкм до 120 мкм, в редких случаях 150 мкм и более. Форма полученных кристаллов октаэдрическая, часты случаи двойникования по шпинелевому закону.

Существуют несколько морфологических классификаций алмаза. Так, в книге (Алмазные месторождения Якутии, 1959) выделяют алмазы октаэдрического габитуса, алмазы переходной формы, алмазы ромбододекаэдрического габитуса. Классификация Орлова Ю.Л. природных кристаллов алмаза более широкая, в ней были выделены плоскогранные кристаллы октаэдрического, тетраэдрического, ромбододекаэдрического и кубического габитусов, а также их комбинационные формы (Орлов, 1984). Гневушев М.А. и Бартошинский З.В. выделяют такие морфологические типы алмазов, как: плоскогранные октаэдры; кристаллы, сложенные тригональными слоями; алмазы с полицентрическим строением граней; кристаллы, сложенные дитригональными слоями; кристаллы с занозистой штриховкой; кристаллы, с округлоступенчатыми гранями, алмазы с блоковой скульптурой; округлые алмазы и кристаллы кубического габитуса (Гневушев, Бартошинский, 1959).

Для описания полученных спонтанных кристаллов карбонат-синтетического алмаза использовалась морфологическая классификация Орлова Ю.Л.

<u>Плоскогранные кристаллы алмаза.</u>

Кристаллы октаэдрического габитуса.

В полученных экспериментальных образцах встречаются кристаллы, имеющие форму октаэдра с острыми прямыми ребрами и плоскими гранями (Рис. 20 а). Такие кристаллы характеризуются зеркально гладкими гранями.

Параллельные сростки и двойники кристаллов алмаза.

Для синтетических алмазов, как и для природных, типичными являются двойниковые образования и сростки. По характеру срастания выделяют закономерные и незакономерные сростки. К первой группе относится двойники и параллельные сростки, ко второй - неправильные сростки и агрегаты. В алмазах двойниковой плоскостью и плоскостью срастания является {111}. В этой плоскости один индивид повернут относительно другого на 60°, а двойниковая ось перпендикулярна к плоскости {111}, т.е. совпадает с одной из осей симметрии. Данное отношение отражает шпинелевый закон двойникования. Образование двойников роста должно сопровождаться возникновением определенных группировок атома углерода, существующих в пересыщенном растворе, в двойниковом положении (Современная кристаллография, 1979).

#### Двойники кристаллов

Среди полученных кристаллов карбонат-синтетических алмазов часты случаи двойникования по шпинелевому закону, причем в подавляющем числе случаев в двойниковании участвуют идеально плоскогранные партнеры, гранный шов представляет собой чёткую прямую линию (линия 1, Рис. 20 б). Как правило, в двойниковых сростках индивидуумы бывают различной степени уплощения. Октаэдрические кристаллы часто образуют пластинчатые кристаллы правильной треугольной формы, что является результатом уплощения по оси L<sub>3</sub>.

В редких случаях наблюдались полисинтетические двойники алмаза. Они представляют собой спиральные циклические двойники, которые состоят из плоскогранных октаэдров алмаза (Рис. 20 в).

#### Параллельные сростки

Нередко среди кристаллов алмаза наблюдаются параллельные сростки. Параллельное срастание может происходить по всем трем кристаллографическим осям, но в полученных экспериментальных образцах были обнаружены параллельные срастания по L<sub>3</sub> (Puc. 21 a). В данном срастании участвуют два индивидуума.

#### Поликристаллы

Характерно образование сростков (Рис. 21 б), и поликристаллических блоков алмаза, являющихся экспериментальным аналогом природных алмазитов (Kurat, Dobosi, 2000; Литвин и др., 2005). Карбонат–синтетические алмазиты сложены октаэдрическими микрокристаллами и «шпинелевыми» двойниками алмаза (Рис. 22). Их размеры изменчивы в пределах 0,2 – 40,0 мкм. Формирование поликристаллических сростков карбонат–синтетических (КС) алмазов осуществляется с использованием исключительно октаэдрических граней и границ срастания.

Как известно, габитус кристалла зависит от скоростей роста граней, и наибольшая площадь поверхности кристалла принадлежит граням, скорости которых минимальны в процессе роста данного кристалла. Таким образом, объяснение закономерной связи габитуса от условий кристаллизации связано с различной скоростью роста одних граней по отношению к другим. Облик кристаллов формируется в результате преобладающего развития той или иной габитусной формы и определяет их внешний вид. Искаженные

формы кристалла, такие как изометричные, удлиненные или уплощенные, есть результат взаимодействия между симметрией кристалла и симметрией питающей среды. В свою очередь, симметрию питающей среды могут определять силы тяжести, температура, давление, электрическое поле и т.д. Согласно принципу Кюри, образующийся в подобной неоднородной среде кристалл может обладать только теми элементами внешней видимой симметрии, которые совпадают с элементами симметрии среды его образования. Так как компоненты карбонатной ростовой среды имеют тригональную и гексагональную структуры, то при кристаллизации алмаза в расплаве, главный общий элемент структуры среды (ось третьего порядка) совмещается с осью третьего порядка, также характерной для структуры алмаза (Fd3m). Данное совмещение отражается в формировании октаэдрического габитуса кристаллов Данная кристаллографическая алмаза. закономерность прослеживается и в кристаллах металл – синтетического (МС) алмаза, образующихся в металл-углеродных средах. Для расплавов, содержащих растворители Fe или Mn, характерна кубическая упаковка, при этом, главным совпадающим элементом структуры среды и алмаза является ось четвертого порядка. По этой причине алмаз в металл – углеродной синтетической системе кристаллизуется в виде куба или кубооктаэдра.

В ходе работы удалось отметить влияние пересыщения на формирование двойников. Вероятность образования двойников возрастает с увеличением пересыщения. В опытах при давлении 8,5 ГПа содержание двойников по предварительным оценкам составляет 80 - 85 % по отношению к общему числу кристаллов карбонат - синтетического алмаза, в то время как для металл - синтетических алмазов содержание двойников составляет порядка 10% при давлении 4,6 ГПа (Синтез минералов, 1987). Данная закономерность, возможно, объясняется возрастанием степени ассоциации атомов углерода в расплаве и высокими скоростями кристаллизации.

При детальном исследовании кристаллов разных размеров выявлено, что дефектов или дислокаций на поверхности карбонат-синтетических кристаллов не наблюдается. Очевиден равномерный гладкогранный рост октаэдрических граней карбонат – синтетических кристаллов алмаза, что свидетельствует о равномерности пересыщения в момент кристаллизации алмаза.



Рис. 20. Формы кристаллов КС-алмаза: (а) острореберный кристалл алмаза октаэдрической формы с гладкогранными гранями; (б) двойникование кристалла алмаза по шпинелевому закону (Линия 1- гранный шов между октаэдрами); (в) спиральные циклический двойники октаэдров алмаза.



Рис. 21. Формы кристаллов КС-алмаза: (а) параллельный сросток октаэдров алмаза по оси L<sub>3</sub> (участвуют два индивидуума); (б) поликристаллический сросток алмаза.



Рис. 22. Участок алмазита, сложенного кристаллами карбонат-синтетического алмаза, в затвердевшей материнской среде.

материнск

#### Реальная примесная структура карбонат-синтетического алмаза

Азот является одной из главных структурных примесей в алмазе. Он образует около двух десятков различных центров с характерными спектрами ИК - поглощения (Соболев, 1984), что создает основу для физической классификации алмаза, представленной в таблице 5. Исследование содержания и состояния примесного азота является одной из главных проблем физики и материаловедения природных и синтетических алмазов.

Тип алмаза	Дефекты	Форма азота	Свойства	Главный пик
				поглощения, см <sup>-1</sup>
IaA	А	пара	непарамагнитные	1282
Ib	С	одиночный	парамагнитные	1135
IaB	B1	группировка	непарамагнитные	1175
IIa	-		беспримесные	-
IIb	примесь бора		полупроводниковые	2810

Таблица 5. Физическая классификация алмазов

В спектрах ИК - поглощения природных кристаллов алмаза, как правило, проявляются азотные А- и В1-центры, тогда как С-центр присутствует обычно в подчиненных количествах.

Исследования примесного азота в карбонат - синтетических кристаллах алмаза размерами 60 мкм методом ИК–спектроскопии позволили выделить как азотсодержащие (тип I), так и безазотные (тип II) кристаллы (Litvin, Spivak, 2003). Позднее были получены количественные оценки концентраций азота в карбонат-синтетических кристаллах: концентрация одиночного азота (С) составляла до 500 ат.ppm, пар азота или А-центра – до 230 аt.ppm (Ширяев и др., 2005). Суммарная концентрация азота достигает 500-800 at.ppm, что вполне обычно и для природных алмазов. Похожие концентрации (  $\approx$  800 at.ppm) были указаны в работе (Pal'yanov et al., 2002а), где кристаллы были получены в системе MgCO<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–MgCO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> при 7 ГПа и 1800°С.

Ранее были получены данные по цветной катодолюминесценции спонтанных кристаллов алмазов, синтезированных в системах Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – C и KNaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – C (Litvin et al.,1998,1999). Было обнаружено отсутствие свечения поверхности кристаллов, что сходно с результатами изучения природных алмазов с низкими концентрациями азота. Выявлено одновременное присутствие трех главных полос свечения: голубой полосы А

(445 - 480 нм) с максимумом при 470 нм; зеленой полосы с основными системами линий 503 нм и полосы 575 – 640 нм. Голубая полоса, возможно, отвечает за связь с дислокационными центрами, зеленая полоса соответствует системе *H3* и третья полоса интерпретируется в рамках модели примесного азотного центра. Характерные для металлсинтетических алмазов пики при 485 и 884 нм в данных спектрах не наблюдались. Полученные характеристики больше соответствуют спектральным характеристикам безазотных природных алмазов типа IIa.

#### Фотолюминесценция карбонат-синтетического алмаза

В качестве объектов исследования была использована выборка КС - алмазов размером 30 - 60 мкм. Кристаллы алмаза были получены в экспериментах при P = 8,0 - 8,5 ГПа, T = 1500 - 1800°C, с выдержкой экспериментов в 5 - 10 минут. Спектры фотолюминесценции карбонат-синтетических алмазов были получены в Институте общей физики РАН совместно с Ширяевым А.А.

В спектре фотолюминесценции (Рис. 23), характерном для полученных КС-алмазов, присутствует пик 504 нм, ассоциированный с дефектом *H*3, и фононные повторения. Этот дефект образован двумя замещающими атомами азота, разделенными вакансией. Дефект *H*3 является дополнительным дефектом к основному дефекту *A*, который характерен для природных алмазов, и может возникать при росте, деформации и облучении алмаза частицами с высокими энергиями (Курдюмов, 1994).

Образование центров *H*3 в кристаллах КС-алмаза может быть объяснено эффектами пластической деформации вследствие достаточно высоких скоростей кристаллизации при повышенном давлении, а также может быть результатом процесса агрегации азота.

В спектрах фотолюминесценции присутствует также пик 575 нм, относящийся к стандартному центру NV (нейтральный дефект атом азота — вакансия). Как правило, на спектрах пик 575 нм имеет низкую интенсивность (Рис. 24). Для спектров КС-алмазов характерен пик 638 нм (отрицательно заряженный дефект NV- атом азота — вакансия), а также его фононные повторения. Из отношения интенсивностей люминесцентных пиков следует, что концентрация одиночных атомов азота достигает первых сотен at.ppm.

Очевидная корреляция между спектрами люминесценции и условиями синтеза отсутствует.

#### Катодолюминесценция карбонат-синтетических алмазов

Кристаллы карбонат-синтетического алмаза размером 60 мкм также были изучены с помощью метода катодолюминесценции. Спектры катодолюминесценции (КЛ) в диапазоне 250-900 нм и полихроматические КЛ изображения образцов были получены в

Геофизической обсерватории «Борок» Института физики земли РАН совместно с Некрасовым А.Н. и Цельмовичем В.А.

Для спектров катодолюминесценции КС-алмазов характерна широкая бесструктурная полоса в видимой области 350–600 нм с максимумом ( $\lambda_{max}$ ) 460–470 нм (Рис. 25), известная как *А*-свечение (Бокий и др., 1986). При возбуждении алмазов потоком ускоренных электронов (КЛ) изменяются положение полосы и ее полуширина в зависимости от типа алмаза. Свечение связано с оптическими процессами, включающими собственные дефекты решетки, общие для алмазов разных типов (Бокий и др., 1986). В кристаллах типа Ia максимум близок к 470 нм. В спектрах некоторых кристаллов также наблюдается полоса с максимумом около 520 нм.

#### ИК-спектроскопия карбонат – синтетического алмаза

Кристаллы карбонат-синтетического алмаза, полученные в карбонат-углеродной среде при 8,0 ГПа и 1650 – 1800°С, с выдержками в 30 мин. были изучены с помощью ИК-спектры были получены в ЦНИГРИ под руководством Хачатрян Г.К.

Разложение спектров проводилось с помощью уравнений, предложенных Ю.А. Клюевым (Бокий и др., 1986). Концентрации азота рассчитывались с использованием аналитических зависимостей из работы (Boyd et al., 1994). В таблице 6 представлены условия экспериментов и количественные оценки концентрации азотных центров в кристаллах КС-алмаза.

В изученных кристаллах карбонат-синтетического алмаза, выращенных при температурах от 1650 до 1800°С, азот входит в виде А- и С- центров. В разных кристаллах сильно проявлен только один азотный центр. На Рис. 26 (слева) приведен ИК - спектр кристалла алмаза, на котором наряду с алмазными пиками отображен пик 1282 см<sup>-1</sup>, соответствующий А-дефекту. Содержания парного дефекта в образцах достигает 2300 at. ppm. В ряде кристаллов проявлен С-дефект, содержание которого достигает 1200 at. ppm. Пик С-дефекта 1135 см<sup>-1</sup> отображен Рис. 26 (справа). Также в двух синтезированных кристаллах выявлены водородные центры (коэффициент поглощения линии 3107 см<sup>-1</sup>). В КС – алмазах, полученных при температурах 1670 - 1690°С и давлении 8 ГПа, концентрации А-дефекта могут достигать 2300 at. ppm. при этом концентрации одиночного азотного центра (С) могут составлять 1200 at. ppm.

Полученные спектроскопические результаты дают представление о порядке содержания примесного азота и способах его вхождения в структуру карбонатсинтетического алмаза в процессе его кристаллизации. Оценочные содержания примесного азота в исследованных монокристаллах достигают сотни ppm (что, вероятно,

обусловлено относительно высокой температурой ростового процесса). Главным итогом является то, что реальная структура исследованных монокристаллов алмаза, - при согласовании полученных данных спектральной катодолюминесценции с результатами ИК-спектроскопии (Ширяев и др., 2005), - относятся к комбинированному типу Ia + Ib. Данный тип примесной структуры алмаза характерен для природных алмазов и сравнительно мало проявляется при росте металл-синтетического алмаза из растворов углерода в расплавах металлов в *PT*-поле стабильности алмаза. Металл-синтетические алмазы относятся к типу Ib, что определяется преимущественным формированием С-дефектов.



Рис. 23. Спектр фотолюминесценции карбонат-синтетического алмаза.



Рис. 24. Интенсивности основных пиков в спектре фотолюминесценции КС-алмаза.



Рис. 25. Спектр катодолюминесценции карбонат-синтетического алмаза.

N⁰	<i>Р</i> , ГПа	T,⁰C	<i>t</i> , мин	$N_{A,}$ at ppm	$N_{C,}$ at ppm
2106	8	1670	30	1800	-
2347 <sup>1</sup>	8	1690	30	<250	1200
2347 <sup>2</sup>	8	1690	30	2300	-
2349	8	1690	30	1700	-
2337	8	1790	30	700	-

Таблица 6. Количественные оценки концентрации азота в КС - алмазах



Рис. 26. Спектр поглощения карбонат-синтетического кристалла алмаза с А-дефектом (слева) и с С-дефектом (справа).

#### 3.2. Процессы роста алмаза на затравке

Материалы по росту алмаза на затравке представлены в работах по кристаллизации алмаза из карбонатных (Спивак, 2005), карбонат-силикатных (Спивак, 2005; Литвин и др., 1999) и сульфидных сред (Шушканова, Литвин, 2008). По полученным ранее данным перспективной зоной для поиска управляемого роста на затравке может быть поле в пределах 5,5 -7,0 ГПа и при 1400 – 1700°С.

На Рис. 27 представлена диаграмма проведенных экспериментов в области стабильности алмаза в безжелезистой карбонат - углеродной среде (опыты с выдержками 30 мин.). Серыми ромбами обозначены эксперименты с массовой кристаллизацией алмазной фазы, черными треугольниками – с ростом алмаза на затравке, а красными треугольниками – для поисковых исследований по оптимизации роста алмаза на затравке. Звездочками показаны эксперименты, в которых наблюдался гладкогранный рост алмаза на затравке.

Можно выделить область «благоприятного» роста алмаза на затравке в пределах температур 1400 – 1700°С и давлений 7,0 – 8,0 ГПа. Об этом свидетедьствуют фотографии затравок с гладкогранным (Рис. 28 а) и интенсивным ростом с макрослоями карбонат – синтетического алмаза на октаэдрической грани (Рис. 28 б). Также выполнены эксперименты при 7,25 ГПа, температуре 1600°С и выдержках от 10 до 60 минут (Рис. 29). В данных условиях процесс роста ярче выражен при больших выдержках. Это связано с тем, что при таких давлениях насыщение раствора углеродом затормаживается (т.е. может проявляться не в первые минуты, как при спонтанной кристаллизации алмазов).

Суммируя все данные, можно выделить область 5,5 – 7,5 ГПа и 1400 -1700°С, в пределах которой в карбонатных и карбонат-силикатных системах можно управлять ростом алмаза на затравке. Для получения более равномерного нароста алмаза на затравке следует использовать длительные выдержки (≥60 мин.).

#### Механизм гранного роста КС-алмаза на затравке

Метод периодических цепочек связей ПЦС (Хартман П.,1967), как правило, используется для объяснения формы кристаллов на основе анализа структурных особенностей граней. Для структуры алмаза F-гранями (плоская грань, содержит больше чем два ПЦС), растущими слоями являются грани {111}. Второстепенными являются грани {110} – ступенчатые S- грани (ступенчатые грани содержащие только один ПЦС). Пирамидальными гранями являются {100} и {311}, которые соответствуют К-граням (не содержат ни одного ПЦС). Таким образом, для природных алмазов грань {111} будет чаще всего развиваться, грань {110} будет встречаться реже, а появление грани {100} маловероятно.



Рис. 27. Диаграмма *PT* - условий представительных экспериментов в безжелезистой карбонат – углеродной среде при выдержке 30 мин. (описание в тексте).



Рис. 28. Рост карбонат-синтетического алмаза на затравке при 7,5 ГПа, 30 мин.: (а) - 1500°С и (б) - 1600°С



Рис. 29. Рост карбонат-синтетического алмаза на затравке (7,25 ГПа, 1600°С, 60 мин.): слева - грань {100}, справа - грань {111}.



Рис. 30. Элементы микрорельефа новообразованных слоев карбонат-синтетического алмаза на грани {111} металл-синтетической затравки: (а), (б) призматические впадины.

Однако, как отмечал Хартман, влияние внешних факторов - температуры, пересыщения и химизма растворителя существенно изменяют морфологическое значение граней и механизм их роста. В результате данных воздействий в формировании облика кристаллов металл-синтетического кристалла алмаза принимает участие главным образом грани {111} и {100}, то есть F и K-грани. Грани {110} и {311} в большинстве случаев не оказывают значительного влияния на габитус. В связи с этим в первую очередь представляет интерес рассмотрение механизма роста граней {111} и {100}.

В работах Сунагавы (Sunagawa, 1984, 1986) указаны механизмы роста для природных и металл-синтетических алмазов. Так, показано, что для природных кристаллов алмаза грань {111} представляет собой единственную гладкую грань, на которой происходит свободное развитие слоев роста, причем размер слоев менее 10 Å, а грань {100} не является гладкогранной. При изучении синтетических кристаллов алмаза грани {111} и {100} представляют собой гладкие поверхности развития слоев роста, при этом наблюдается интенсивный рост слоев, которые достигают по размерам несколько сотен Å.

В первых работах по росту алмаза на затравках в модельной карбонат – углеродной системе Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 8 – 10 ГПа (Литвин и др., 1998; Litvin и др., 1999) сообщалось о гладкогранном росте новых слоев алмаза по граням {111} и шероховатом – по граням {100} кубооктадрических затравок. Позднее аналогичный рост алмаза на затравочных монокристаллах наблюдался в многокомпонентных карбонат – углеродных расплавах – растворах при 6 – 8,5 ГПа (Ширяев и др., 2005).

Топография монокристаллов алмаза, кристаллизовавшихся в металл - углеродной среде была детально изучена в работе (Ивахненко и др., 2000).

Слои роста на 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 формирующихся на них последующих слоев (Рис. 28 б, Рис. 29 справа). 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} (Рис. 30). Между ступенями слоев могут зарождаться новые слои роста. Это обычно треугольники с ровными или зазубренными сторонами.

Поверхность грани {100} практически всегда шероховатая (Рис. 31 а), 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 (Рис. 31 б) и микропирамидальные углубления (ямки) (Рис. 31 в), блоки-кристаллиты (Рис. 31 г), а также образования из нано- и микрослоев роста тригональной геометрии, ориентированные относительно грани октаэдра. На всех элементах микрорельефа грани куба четко определяются слои роста подчиненной тригональной симметрии.

Все слои роста можно разделить на нано- и микрослои роста (10 - 300 нм и 0,2 – 4,0 мкм, соответственно). Причем микрослои роста состоят из нанослоев, которые зарождались практически одновременно от одной вершины или ребра и распространялись параллельно подложке, подчиняясь тригональной симметрии (Рис. 32). Таким образом, микрослой (ступень роста) развивается одновременно по тангенциальному и нормальному направлениям роста.

На границе между гранями {111} и {100} слои роста на грани куба являются продолжением слоев роста грани октаэдра (Рис. 33 а). Извилисто-зубчатый фронт при достижении конца грани {111} выступает за ее предел, используя новообразованные элементы микрорельефа грани {100}, расположенные близко к ребру, как подложку. В результате ребро приобретает вид изломанно-зубчатой прямой, элементы которой подчиняются тригональной геометрии.

Ребро между гранями октаэдра (Рис. 33 б) является результатом одновременного зарождением фронтов роста по двум граням от одного ребра. Каждый новый слой образует ступень высотой от 15-30 нм до 100-300 нм. Вместе они составляют ступени, параллельные ребру затравки (подложки).

Механизм роста новообразованных слоев карбонат-синтетического алмаза на разноименные грани затравки подобен механизму роста природных алмазов, и отличен от механизма роста алмаза в металлических расплавах, при котором образуются как октаэдрические, так и кубические кристаллы с гладкими гранями. В карбонат углеродных расплавах-растворах развиваются исключительно октаэдрические пирамиды роста. Все новообразованные элементы подчинены тригональной геометрии и ориентированы относительно грани октаэдра.



Рис. 31. Элементы микрорельефа новообразованных слоев карбонат-синтетического алмаза на грани {100} металл-синтетической затравки: (а) шероховатая поверхность грани куба; (б) четырехгранные микропирамиды; (в) микропирамидальные углубления (ямки); (г) блоки кристаллиты.



Рис. 32.Рост алмаза на затравке на микроуровне: (а) макрослои роста карбонатсинтетического алмаза на подложке куба; (б) нанослои роста на подложке октаэдра.



Рис. 33. Ребра затрави: (а) ребро между гранями {111} и {100};(б) ребро между гранями {111}.

## Глава 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В РАСПЛАВАХ-РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В «СВЕРХГЛУБИННЫХ» АЛМАЗАХ

Данная глава посвящена экспериментальным исследованиям фазовых отношений при плавлении простых (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>) и сложных (MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) карбонатных систем. Карбонатные минералы являются представительными первичными включениями в «сверхглубинных» алмазах, вынесенных кимберлитовыми магмами с глубин 400 – 660 км переходной зоны и 660 – 800 км нижней мантии (Harte, Harris, 1994; Stachel et al., 2000; Kaminsky et al., 2012; Wirth et al., 2009). Ключевая роль карбонатных компонентов в составе материнских сред алмазов верхней мантии обоснована в физико-химическом эксперименте и раскрыта в мантийно-карбонатитовой модели генезиса алмаза (Литвин и др., 2012; Литвин, 2013). Очевидно, единые физико-химические механизмы образования алмазов реализованы на всех глубинах мантии (Спивак и др., 2011; Spivak et al., 2012). Соответственно, первичные карбонатные включения в «сверхглубинных» алмазах являются, как и алмазы, продуктами многокомпонентных карбонат-оксид-силикат-углеродных ростовых расплавов-растворов.

Выполненные экспериментальные исследования фазовых отношений указанных выше карбонатных систем свидетельствуют о стабильности карбонатных расплавов в *PT* - условиях переходной зоны и нижней мантии. Кроме того, в расплавах карбонатуглеродных систем в условиях переходной зоны осуществлена спонтанная кристаллизация алмазов с изотопными составами <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C и <sup>12+13</sup>C. Полученные результаты свидетельствуют о высокой алмазообразующей эффективности карбонатных расплавов в глубинных зонах мантии, что представляет интерес для синтетической химии алмаза.

#### 4.1. Фазовая диаграмма состояния щелочного карбоната Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Фазовые отношения щелочного карбоната Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> исследованы в интервалах давлений 0,01 – 46,0 ГПа и температур 25 – 2700°С.

Эксперименты по плавлению  $Na_2^{12}CO_3$  проводились в многопуансонном аппарате при давлениях до 20 ГПа и температурах до 2100°С (источником усилия служил 1200 – тоннй гидравлический пресс). После закалки экспериментальные образцы  $Na_2CO_3$ изучались методом Рамановской спектроскопии. В таблице 7 для нормальных условий представлены характерные значения длин волн рамановских линий для  $Na_2^{12}CO_3$  (по данным Beny, 1988; Burgio, Clark, 2001) и  $Na_2^{13}CO_3$  (получены в настоящей работе).

Na <sub>2</sub> <sup>12</sup>	CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> <sup>13</sup> CO <sub>3</sub>		
			Тип колебания	
(Beny, 1988)	(Burgio and	Настоящая работа		
	Clark, 2001)			
111,131,149,171,189	не описано	106, 130, 145, 172,	колебания решетки	
		187		
701	702	(0)(	v <sub>4</sub> ( <i>E</i> '), симметричные	
/01	702	696	деформационные	
			колебания	
1000 1070	1071 1001	1054 1075	$v_1(A'_1)$ , симметричные	
1069, 1079	1071,1081	1054, 1075	валентные колебания	
1 401 /1 401	1401/1401		$v_{3a}/v_{3b}$ (E'),	
1421/1431	не описано	13/4/13/6	симметричные	
			валентные колебания	

Таблица 7. Длины волн (см<sup>-1</sup>) и типы колебаний для рамановских линий Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Рис. 34. Рамановские спектры карбоната натрия Na<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub>: (а) - смещение полосы 1080 см<sup>-1</sup> с изменением давления от 0,01 до 46,0 ГПа при нормальной температуре; (б) – структура полосы при нормальных условиях; (в) – структура полосы при давлении 46 ГПа и нормальной температуре.

Для Na<sub>2</sub><sup>12</sup>CO<sub>3</sub> наиболее интенсивен пик с максимумом ~ 1080 см<sup>-1</sup>. Спектры Na<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub> при давлениях от 0,01 до 46,0 ГПа при комнатной температуре представлены на Рис. 34 а. Полоса 1080 см<sup>-1</sup>, характерная для Na<sub>2</sub><sup>12</sup>CO<sub>3</sub>, в случае Na<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub> смещена в область меньших длин волн с образованием системы полос 1054 и 1075 см<sup>-1</sup> (Рис. 34 б). С повышением давления полосы Na<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub> заметно уширяются и смещаются в сторону больших волновых чисел до значений 1174 и 1197 см<sup>-1</sup> при 46 ГПа (Рис. 34 в). Таким образом, в интервале давлений от 0,01 до 46,0 ГПа при нормальной температуре в рамановском спектре Na<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub> происходит равномерное смещение характерных карбонатных пиков в область больших длин волн, но появление новых или исчезновение имеющихся пиков не отмечено. Это означает, что моноклинная  $\gamma$  – фаза Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> не испытывает фазовых превращений в указанном интервале давлений.

Условия и результаты экспериментальных исследований фазового состояния Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, изученных в интервале давлений 14,5 – 46,0 ГПа и температур 700 - 2600°C, приведены в таблице 8.

Плавление стартового Na-карбоната Na<sub>2</sub><sup>12</sup>CO<sub>3</sub> (обр. S1-S10) изучалось методом закалки под давлением в многопуансонном аппарате при давлениях от 12 до 20 ГПа в интервале температур 900 – 2100°C. Карбонат натрия в образце, не испытавшем плавления, представлен в виде крупных зерен (более 50 мкм) (Рис. 35 а). При этом закалочный карбонатный расплав в образце имеет мелкозернистую текстуру, с зернами размером до 10 мкм (Рис. 35 б). По рамановскому спектру закалочное вещество идентифицировано как  $Na_2^{12}CO_3$ , что свидетельствует о конгрузнтном типе плавления стартового Na-карбоната. Представление о положении *PT* - границы конгрузнтного Na-карбоната, плавления  $Na_2CO_3$ дает фазовая диаграмма построенная по экспериментальным результатам (линия 1, Рис. 36).

Были также проведены опыты по плавлению Na-карбоната в ячейке с алмазными наковальнями. Однако в случае лазерного нагрева с платиновым поглотителем расплав после закалки был неотличим от стартового карбоната по рамановским спектрам, текстуре и оптическим характеристикам (линия 1, Рис. 37).

Методические сложности возникают и в случае лазерного нагрева с <sup>13</sup>С-графитовым поглотителем. В результате экспериментов на рамановских спектрах закалочного вещества (смесь  $Na_2^{12}CO_3$  и графита <sup>13</sup>С) наблюдаются пики стартового карбоната и графита <sup>13</sup>С (т.е. Na-карбонат не плавился). Так, в точках 1 - 3 образца D11 в диапазоне температур 700 - 900°С наблюдаются пики исходного графита <sup>13</sup>С с максимумами в 1291 и 1511 см<sup>-1</sup>. В то же время при температурах 1000 - 1050°С и выше (D11-4, D12, D13) обнаруживаются пики карбоната натрия  $Na_2^{12}CO_3$  и алмаза <sup>13</sup>С.

## Таблица 8. Условия и результаты экспериментов по изучению системы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

№ обр.	<i>Р</i> , ГПа	<i>T</i> , ⁰C	<i>t</i> , мин	Фазы углерода и их рамановские моды, см <sup>-1</sup>			
	Эксперименты в аппарате с алмазными наковальнями (Na <sup>13</sup> CO <sub>3</sub> )						
D1	21	2600	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1293, Графит ( <sup>13</sup> С) 1536			
D2-1	23	1500	5	Графит ( <sup>12</sup> С) 1330, 1575			
D2-2	23	2400	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1290			
D3-1	27	1250	5	Нет углеродныхфаз			
D3-2	27	2200	5	Графит ( <sup>12+13</sup> С) 1306, 1550			
D4-1	30	1800	5	Нет углеродныхфаз			
D4-2	30	1950	5	Графит ( <sup>12+13</sup> С) 1310, 1546			
D5-1	33	2300	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1300, Графит ( <sup>12+13</sup> С) 1312, 1550			
D5-2	33	2600	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1296, Графит ( <sup>12+13</sup> С) 1315, 1546			
D6-1	34,5	2000	5	Графит( <sup>12+13</sup> С) 1305, 1546			
D6-2	34,5	2100	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1296			
D7	35	2500	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1298, Графит ( <sup>12+13</sup> С) 1381, 1564			
D8	40	2100	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1300, Графит ( <sup>12+13</sup> С) 1312, 1550			
D9-1	42	1400	5	Нет углеродныхфаз			
D9-2	42	1700	5	Нет углеродныхфаз			
D9-3	42	2400	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1290			
D10-1	46	1300	5	Алмаз ( <sup>12</sup> С) 1332			
D10-2	46	1800	5	Алмаз ( <sup>13</sup> С) 1286			
D10-3	46	2300	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1290			

## Эксперименты в аппарате с алмазными наковальнями (Na<sup>12</sup>CO<sub>3</sub> + <sup>13</sup>C)

D11-1	20	700	5	Стартовый графит ( <sup>13</sup> С) 1291, 1511		
D11-2	20	800	5	Стартовый графит ( <sup>13</sup> С) 1291, 1511		
D11-3	20	900	5	Стартовый графит ( <sup>13</sup> С) 1291, 1511		
D11-4	20	1050	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1289		
D12	20	1000	5	Алмаз ( <sup>13</sup> С) 1284		
D13-1	21,5	1180	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1304		
D13-2	21,5	1020	5	Алмаз ( <sup>12+13</sup> С) 1302		
Эксперименты в многопуансонном annapame (Na <sup>12</sup> CO <sub>3</sub> )						
S1	20	2000	5	Нет углеродных фаз		
S2	20	1800	5	Нет углеродных фаз		
<b>S</b> 3	20	1050	5	Нет углеродных фаз		
S4	18	1050	5	Нет углеродных фаз		
S5	18	950	10	Нет углеродных фаз		
S6	14,5	2100	10	Нет углеродныхфаз		
<b>S</b> 7	12	1400	5	Нет углеродныхфаз		
<b>S</b> 8	12	1100	5	Нет углеродныхфаз		
S9	12	1000	5	Нет углеродныхфаз		
S10	12	900	5	Нет углеродныхфаз		
	1	1	1			



Рис. 35. СЭМ изображения образцов карбоната натрия после закалки: (а) – твердая фаза (эксперимент № S5, 18 ГПа, 950°С); (б) – расплав (эксперимент № S4, 18 ГПа, 1050°С).



Рис. 36. Фазовая диаграмма карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 1 – граница конгруэнтного плавления карбоната натрия; 2 – граница разложения расплава карбоната натрия. Экспериментальные точки: квадрат – твердая фаза Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; ромб – расплав Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; черный ромб – алмаз в образце; черный треугольник – метастабильный графит в образце. Отрезки прямых, совмещенных с экспериментальными точками, - погрешности определения температуры и давления.



Рис. 37. Рамановские спектры: 1 – карбонат натрия Na<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub> при нормальных условиях; 2 –графит в образце D6-1 (34,5 ГПа, 2000°С); 3 – алмаз и графит в образце D5-2 (33 ГПа, 2600°С); 4 – алмаз в образце D10-3 (46 ГПа, 2300 °С).

Это означает, что возникал расплав  $Na_2^{12}CO_3$ , который растворял графит <sup>13</sup>C. В результате формировался эвтектический раствор углерода в карбонатном расплаве, из которого и кристаллизовался алмаз <sup>13</sup>C (температура эвтектики около 950°C при 20 ГПа, т.е. примерно на 70 °C ниже температуры конгруэнтного плавления  $Na_2CO_3$ ). Таким образом, использование экспериментальных точек, полученных с графитовым поглотителем, для фиксации факта плавления  $Na_2CO_3$  также было невозможным. Необходимо заметить, что в ряде образцов (D11-4, D13-1 и D13-2) полученные алмазы имеют смешанный изотопный состав <sup>12+13</sup>C (смещение пиков к более высоким значениям 1289 – 1304 см<sup>-1</sup>, чем у <sup>13</sup>C). Это свидетельствует о попадании в экспериментальный образец углерода <sup>12</sup>C алмазных наковален, что в данном случае не искажает полученные результаты.

Фазовое поле конгруэнтного Na-карбонатного расплава прослеживается в многопуансонном аппарате вплоть до  $2100 - 2200^{\circ}$ C при 14,5 - 20,0 ГПа. Использование ячейки с алмазными наковальнями и лазерным нагревом при более высоких температурах и давлениях обнаруживает существование границы разложения расплава Na<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub>, вероятно, на твердую фазу Na<sub>2</sub>O и плотную флюидную фазу <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Как и в экспериментах с расплавом Ca<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>, в ячейке с алмазными наковальнями и лазерным нагревом (Спивак и др., 2011; Spivak et al., 2012), свободная фаза <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> неустойчива и в свою очередь разлагается *in situ* на алмаз <sup>13</sup>C и кислород. Образование алмаза <sup>13</sup>C в такой двухступенчатой реакции разложения расплава Na<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub> становится удобным признаком и позволяет определить положение высокотемпературной границы фазового поля расплава Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (линия 2, Рис. 36). Данная граница характеризуется отрицательным наклоном от 1700°C при 46 ГПа до 2200°C при 10 ГПа.

Также в опытах с использованием алмазных наковален в фазовом поле Naкарбонатного расплава (D2-1, D10-1) в образцах закалочного расплава  $Na_2^{13}CO_3$ появляются алмаз <sup>12</sup>С и метастабильный графит <sup>12</sup>С (источник углерода <sup>12</sup>С – алмазные наковальни). В то же время в экспериментах с многопуансонным аппаратом (S1, S2, S6, S7) твердые фазы углерода отсутствуют, поскольку нет источника элементарного углерода.

Необходимо отметить, что практически во всех опытах, в которых произошло двухступенчатое разложение  $Na_2^{13}CO_3$  с образованием алмаза, отмечается смешанный изотопный состав алмазной фазы <sup>12+13</sup>C. Рамановские пики образовавшихся при этом алмазов близки к полосе алмаза на основе изотопа <sup>13</sup>C (1284 см<sup>-1</sup>), несколько смещены в область более высоких значений 1284 – 1305 см<sup>-1</sup> (спектр 4, Рис. 37). На изотопное смешивание указывает также смещение максимумов основных графитовых пиков. Так,

для графита на основе изотопа <sup>13</sup>С характерны пики с максимумами 1528 – 1537 см<sup>-1</sup> (полоса G) и 1275 – 1285 см<sup>-1</sup> (полоса D). Однако в полученных спектрах им соответствуют смещенные пики 1546 – 1551 см<sup>-1</sup> (полоса G) и 1305 – 1325 см<sup>-1</sup> (полоса D) (спектры 2 – 3, Рис. 37). При этом, графит может кинетически формироваться как термодинамически метастабильная фаза в поле алмаза. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о совместном присутствии в ростовых расплавах растворенного углерода в виде изотопов <sup>13</sup>С (графитовый поглотитель тепла) и <sup>12</sup>С (алмазные наковальни).

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о существовании фазового поля расплава Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, особенно протяженного при давлениях 10 - 20 ГПа и температурах от 1000 - 1050 до 2200°С (Рис. 36). Граница разложения карбонатного расплава фиксировалась по появлению пиков алмаза или графита в образцах, закаленных выше 2200°С. В ходе исследований было выявлено, что расплав щелочного карбоната Na является эффективным растворителем углерода. Углеродные фазы (графит и алмаз) образуются двумя различными физико-химическими механизмами: (1) из карбонатных расплавов – растворов элементарного углерода; (2) при разложении Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на Na<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, с последующим разложением CO<sub>2</sub> на C и O<sub>2</sub> (Tschauner et al., 2001; Litasov et al., 2011).

#### 4.2. Фазовая диаграмма состояния карбоната магния MgCO<sub>3</sub>

Фазовые состояния карбоната Mg (MgCO<sub>3</sub>, в минералогии - магнезит) исследованы в интервале давлений 12 – 84 ГПа и температур 1300 – 3000°С. Условия и результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 9.

Эксперименты по плавлению MgCO<sub>3</sub> проводились методом закалки стартового вещества под давлением в многопуансонном аппарате, в котором достигались давления 23 ГПа и температуры до 2400°С (источник усилия - 1200 – тонный гидравлический пресс Наутад). Закаленные образцы исследовались с использованием сканирующей электронной микроскопии (Рис. 38). Магнезит, не испытавший плавления в экспериментах при 1750 – 1950°С, имеет закалочную текстуру в виде зерен неправильной формы размерностью 20-30 мкм (Рис. 38 а, б). В образцах, закаленных при более высоких температурах (2100 и 2400°С), затвердевший карбонат представлен в виде зерен различного размера (Рис. 38 в-е). Центральные части образцов содержат крупные зерна Мg карбоната (более 100 мкм). Мелкие зерна карбоната (размер 10 мкм) образуют кольцо по периферии образца, находясь в контакте с рениевой капсулой. Такое резкое изменение в размерности зерен возможно связано с существованием термоградиента в образце, как

показано в работе (Katsura, Ito, 1990). В соответствии с термическим градиентом, образец плавился на контакте с капсулой, а в центральной части существовал в виде твердой фазы. Линии на Рис. 38 (г, е) демонстрируют границу между жидкой и твердой фазой.

На контакте капсулы с карбонатом были также обнаружены кристаллы рения размером 5-15 мкм (Рис. 38 г, е). В данном случае карбонатный расплав взаимодействует с материалом капсулы, по-видимому, растворяя ее. Растворенный рений при закалке кристаллизуется в виде удлиненных пластинок.

Таким образом, текстурные изменения магнезита, а также присутствие кристаллов рения в образце, свидетельствуют о плавлении магнезита при давлении 23 ГПа и температурах выше 2100°С.

По данным Рамановской спектроскопии закалочный расплав в эксперименте при 23 ГПа и 2100°С идентифицирован как MgCO<sub>3</sub>, что свидетельствует о конгруэнтном типе плавления стартового Mg-карбоната (линия 1, Рис. 39). Спектр магнезита содержит три характеристических пика: 330, 735 и 1080 см<sup>-1</sup>, соответствующих вибрациям (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)-группы (Gillet et.al, 1993). Рамановский спектр образца, нагретого до 2400°С при 23 ГПа, содержит основные карбонатные пики, а также пик алмаза 1332 см<sup>-1</sup>.

Кроме того на спектрах образцов, в интервале длин волн 680-720 нм были обнаружены сильные линии люминесценции MgO (периклаз). Присутствие в образце MgO и углеродной фазы – алмаза является результатом разложения расплава магнезита.

На Рис. 40 (а-в) представлены микрокристаллы алмаза и дендритные образования магнезита в неполированном образце в эксперименте при 23 ГПа и 2400°С. Некоторые микрокристаллы имеют характерные для алмаза октаэдрические грани (Рис. 40 б). Часто кристаллы алмаза находятся в окружении дендритов магнезита (Рис. 40 в). Вероятно, при закалке микрокристаллы алмаза могут выступать в роли кристаллизационных центров для магнезита.

Νο οδη	Р ГПа	T °C	t мин	Результат (соединения,		
<u>n</u> 00p.	1 , 1 11a	1, C	ι, Μιτιπ	представленные в образце)		
Экс	сперимени	пы в аппаран	пе с алма	зными наковальнями (MgCO <sub>3</sub> )		
D1-1	12	1780	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D1-2	12	1800	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D1-3	12	2500	1	(MgCO <sub>3</sub> + MgO)		
D2	20	2900	1	(MgCO <sub>3</sub> + MgO)		
D3-1	28	1700	1	$(MgCO_3 + MgO)$		
D3-2	28	2500	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D4	37	2050	1	(MgCO <sub>3</sub> + MgO)		
D5-1	38	1300	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D5-2	38	1900	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D5-3	38	2500	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D5-4	38	2800	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D6	54	2150	1	$(MgCO_3 + MgO)$		
D7-1	57	1700	1	(MgCO <sub>3</sub> + MgO)		
D7-2	57	3000	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D8-1	80	2080	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D8-2	80	2330	1	$(MgCO_3 + MgO)$		
D8-3	80	2470	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D8-4	80	2750	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
D9	84	2800	1	(MgCO <sub>3</sub> )		
Эксперименты в многопуансонном annapame (MgCO3)						

Таблица 9. Условия и	результаты экспе	риментов по изу	чению системы М	1gCO <sub>3</sub>
		-		

MA-1	23	1750	10	(MgCO <sub>3</sub> )
MA-2	23	1950	5	(MgCO <sub>3</sub> )
MA-3	23	2100	10	(MgCO <sub>3</sub> )
MA-2	23	2400	10	(MgCO <sub>3</sub> + MgO + C (алмаз))



Рис. 38. СЭМ изображения образцов карбоната Mg, закаленного при различных температурах (эксперимент при 23 ГПа) (а-е). (г,е) - крупные и мелкие зерна MgCO<sub>3</sub> с блестящими кристаллами рения. Черная линия – граница между твердой фазой и расплавом. Стрелки указывают направление увеличения температуры в образце.



Рис. 39. Рамановские спектры образцов (эксперимент при 23 ГПа): (1) MgCO<sub>3</sub> закаленный при 2100°С; (2) MgCO<sub>3</sub> закаленный при 2400°С.



Рис. 40. СЭМ изображения микрокристаллов алмаза и дендритов магнезита в образце (эксперимент при 23 ГПа, 2400°С).

Были также проведены опыты по исследованию фазового состояния магнезита в ячейке с алмазными наковальнями с двусторонним лазерным нагревом в интервале давлений 12 – 84 ГПа и температур 1300 - 3000 °C.

Особенностью эксперимента является использование допированного бором алмаза сферической формы в качестве поглотителя лазерного нагрева (см. Главу 2.4). Сборка ячейки представлена на Рис. 41. Загруженные образцы магнезита вместе со сферами ДБА постепенно сжимались до определенного давления и нагревались. На Рис. 42 представлены два цикла лазерного нагрева (эксперимент при 54 ГПа). При нагреве образца наблюдается резкое уменьшение температуры в обоих циклах после достижения температуры в 2150°С (точка 1 и 2, Рис. 42). Необходимо отметить, что после первого цикла образец смещался таким образом, чтобы сфера ДБА (поглотитель лазерного излучения) попадала под пучок лазерного излучения. Данный эффект - резкого уменьшения температуры - может быть вызван незначительным сдвигом нагреваемой сферы ДБА в момент плавления окружающего карбоната.

Таким образом, наивысшая температура перед «температурным скачком» может соответствовать моменту плавления материала при данном давлении. Описанная процедура применялась в серии экспериментов в диапазоне давлений 12 - 84 ГПа.

Использование ячейки с алмазными наковальнями и лазерным нагревом при более высоких температурах и давлениях подтверждает существование границы разложения расплава MgCO<sub>3</sub>. Образование MgO являлось основным признаком, по которому определялось положение высокотемпературной границы фазового поля расплава MgCO<sub>3</sub>. Рамановские спектры образца D3, закаленного при различных температурах, представлены на Рис. 43. Линия 1 соответствует магнезиту, который в условиях эксперимента представлял твердую фазу (температуры 1700°С). В рамановском спектре образца нагретого до 2400°С наблюдаются пики карбонатной группы, а также характеристические пики MgO (линия 2, Рис. 43). Фазы углерода не были обнаружены в рамановских спектрах образцов, находящихся под давлением, что связано с высокой степенью люминесценции MgO.

Представление о положении *PT*-границы конгруэнтного плавления MgCO<sub>3</sub> дает фазовая диаграмма Mg-карбоната, построенная по экспериментальным результатам (линия 1, Рис. 44). Со стороны высоких температур фазовое поле расплава MgCO<sub>3</sub> ограничено кривой его разложения с небольшим положительным наклоном (в пределах 2300°C для 12 ГПа и 2600°C при 84 ГПа) (линия 2, Рис. 44).


Рис. 41. Фотография (слева) и схема сборки (справа) ячейки высокого давления, содержащей порошок MgCO<sub>3</sub> и 4 сферы алмаза допированного бором (ДБА). Эксперимент при 38 ГПа.



Рис. 42. Два температурных цикла во время лазерного нагрева магнезита при 54 ГПа.



Рис. 43. Рамановские спектры образцов, закаленных при различных температурах (эксперимент при 28 ГПа): (1) – MgCO<sub>3</sub> после закалки при 1700°С; (2) - MgCO<sub>3</sub> после закалки при 2500°С.



Рис. 44. Фазовая диаграмма магнезита MgCO<sub>3</sub>: 1 – граница конгруэнтного плавления магнезита; 2 – граница разложения расплава магнезита. Экспериментальные точки: квадрат – твердая фаза MgCO<sub>3</sub>; ромб – расплав MgCO<sub>3</sub>; треугольник – разложение расплава с образованием MgO и алмаза.

Кристаллы «карбонат-синтетического» алмаза на основе изотопа углерода <sup>12</sup>С и <sup>13</sup>С были получены в карбонат-углеродном расплаве-растворе на основе смесей  $Mg^{12}CO_3 - {}^{12}C$  и  $Mg^{13}CO_3 - {}^{13}C$  при давлении 20 ГПа и температуре ~ 2000°С с использованием аппарата высокого давления типа многопуансонный пресс. Полученный мелкозернистый алмазный материал размером до 1-2 мкм идентифицирован с помощью Рамановской спектроскопии. На рамановских спектрах образцов отображались интенсивные узкие пики ~ 1332 см<sup>-1</sup> или ~ 1284 см<sup>-1</sup>,характерные для алмаза с изотопным составом <sup>12</sup>С и <sup>13</sup>С, соответственно.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о существовании фазового поля стабильного расплава MgCO<sub>3</sub>, протяженного при давлениях 12 - 84 ГПа и температурах от 1900 до 2100°С (Рис. 44). Граница разложения карбонатного расплава фиксировалась по появлению пиков MgO в образцах, закаленных выше 2400°С. Кроме того, в результате экспериментов были обнаружены кристаллы алмаза. Процесс разложения магнезита сопоставим с разложением карбоната Na и Ca и представляет собой двухстадийную реакцию разложения MgCO<sub>3</sub> $\rightarrow$ MgO+CO<sub>2</sub>, с дальнейшим разложением флюидной фазы CO<sub>2</sub> на C и O<sub>2</sub> (Tschauner et al., 2001; Litasov et al., 2011). Также установлена высокая алмазообразующая эффективность карбонатного расплава с растворенным углеродом.

### 4.3. Фазовая диаграмма состояния многокомпонентной карбонатной системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Фазовые отношения при плавлении тройной карбонатной системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> экспериментально исследованы в интервале давлений 12 – 18 ГПа и температур 800 – 1800°C.

Многокомпонентная карбонатная система состава: MgCO<sub>3</sub> – 35,0; FeCO<sub>3</sub> – 35,0; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 30,0 мас. % изучалась методом закалки под давлением в многопуансонных аппаратах на 1000 – и 1200 – тонных гидравлических прессах Sumitomo и Haymag. Образцы после эксперимента изучались методом сканирующей электронной микроскопии и микрозондовым анализом. Результаты и условия экспериментов представлены в таблице 10.

В результате анализа экспериментальных данных была определена область частичного плавления, которая расположена между низкотемпературной границей эвтектического плавления многофазовой карбонатной смеси (солидусом) и границей ее полного плавления (ликвидусом) при более высокой температуре (линия 1 и 2, соответственно, Рис. 45). Область частичного плавления многокомпонентной карбонатной системы представлена широкой полосой в интервале температур 1100 - 1300°С для давления 12 ГПа и 1250 – 1750°С для 18 ГПа (Рис. 45).

По данным микрозондового анализа закалочных продуктов, ликвидусной фазой является твердый раствор (Mg,Fe)-карбоната (Mg,Fe)CO<sub>3</sub> (Puc. 46 в, Puc. 47 г). С понижением температуры возникает твердый раствор Na-Mg-Fe-карбоната Na<sub>2</sub>(Mg,Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и формируется квази-нонвариантная эвтектическая ассоциация (Mg,Fe)-карбонат + Na-Mg-Fe-карбонат + расплав (L) (Puc. 46 б, Puc.47 б, в). Эвтектической солидусной ассоциацией Mg-Fe-магнезит + Na-карбонат + расплав (L) определяется и субсолидусная - Mg-Fe-магнезит + Na-карбонат (Puc. 46 а, 47 а). Положение фазовой границы между полями магнезит + L и магнезит + Na-карбонат + L в области частичного плавления требует дальнейших исследований в связи с затруднениями по ее определению из-за формирования близких по составам закалочных фаз.

многокомпонентной Ликвидус системы (линия 2. Рис. 45) является однофазового низкотемпературной границей поля полностью смесимого многокомпонентного карбонатного расплава. Можно ожидать, что высокотемпературная граница этого поля аналогична границам разложения расплавов простых карбонатных соединений, но расположена несколько ниже по температуре, чем в системе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Кристаллизация алмаза осуществлена в Mg-Fe-Na-карбонатных расплавах-растворах углерода в эксперименте с использованием многопуансонного пресса при давлении 18 ГПа и температуре 1800°С. На СЭМ изображении образца представлен монокристалл алмаза в закалочном расплаве (Рис. 48). Кроме того в образце имеются пластинки графита, который в условиях эксперимента является метастабильной фазой.

определены РТ -Таким образом, экспериментально фазовая диаграмма многокомпонентной карбонатной системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в условиях переходной зоны и верхней части нижней мантии Земли. Физико-химической особенностью данного расплава является его стабильность и полная смесимость в условиях как частичного, так и полного плавления. Кроме того, многокомпонентный карбонатный расплав является эффективным растворителем элементарного углерода, чем определяется сама возможность генезиса алмаза.

## Таблица 10. Условия и результаты экспериментов по изучению многокомпонентной Mg-Fe-Na-карбонатной системы

	<i>Р</i> , ГПа	T, °C	<i>t</i> , мин.	Результаты экспериментов			
№ эксп.				Фаза	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
					(мол. %)		
H3774	12	1000	60	Na <sub>2</sub> (Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,24	0,13	0,63
				(Mg, Fe)CO <sub>3</sub>	0,60	0,39	0,01
H3781	12	1150	30	L (Расплав)	0,26	0,11	0,63
				Na <sub>2</sub> (Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,13	0,30	0,57
				(Mg, Fe)CO <sub>3</sub>	0,47	0,49	0,04
H3770	12	1300	30	L (Расплав)	0,17	0,19	0,64
H3794	18	1000	30	Na <sub>2</sub> (Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,32	0,12	0,56
				(Mg, Fe)CO <sub>3.</sub>	0,54	0,44	0,02
S5816	18	1300	30	L (Расплав)	0,35	0,11	0,54
				(Mg, Fe)CO <sub>3</sub>	0,44	0,53	0,02
S5905	18	1650	30	L (Расплав)	0,26	0,26	0,48
				(Mg, Fe)CO <sub>3</sub> .	0,70	0,29	0,01
H3937	18	1800	30	L (Расплав)	0,36	0,24	0,40



Рис. 45. Фазовая диаграмма многокомпонентной карбонатной системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Пунктирные линии – границы фазовых полей: 1 – низкотемпературная граница эвтектического плавления смеси; 2 –высокотемпературная граница полного плавления. Экспериментальные точки: квадрат – твердая фаза; ромб – твердые фазы и расплав в области частичного плавления; треугольник – полный расплав.



Рис. 46. СЭМ изображения экспериментальных образцов многокомпонентной Mg-Fe-Na -карбонатной системы: (a) 12 ГПа, 1000°С (№ Н3774); (б) 12 ГПа, 1150°С (№ Н3781); (в) 12 ГПа, 1300°С (№ Н3770).



Рис. 47. СЭМ изображения экспериментальных образцов многокомпонентной Mg-Fe-Na -карбонатной системы: (a) 18 ГПa, 1000°С (№ Н3794); (б) 18 ГПa, 1300°С (№ S5816); (в) 18 ГПа, 1650°С (№ S5905); (г) 18 ГПа, 1800 °С (№3937).



Рис. 48. СЭМ изображение кристалла алмаза и метастабильного графита в закалочном карбонатном расплаве (эксперимент при 18 ГПа и 1800°С).

### Глава 5. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СФЕРИЧЕСКОГО НАНОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА

Карбонатные расплавы переменного состава, пересыщенные углеродом по отношению к алмазу, представляют собой эффективные среды кристаллизации монокристаллов «карбонат-синтетического» алмаза. Для данного исследования интересна также специфика образования и роста поликристаллического наноалмазного материала в карбонатных и иных системах в экстремальных статических режимах. Специальный интерес для синтетической химии алмаза представляет использование стеклоуглерода (аморфной модификации углерода) в качестве источника углерода в процессах кристаллизации наноалмазов.

Способность стеклоуглерода к образованию нанополикристаллического алмаза при экстремальных PT – параметрах обнаружена в работах (Irifune et al., 2003; Mao et al., 2003; Dubrovinskaia et al., 2004). Вместе с тем в работе (Lin et al., 2011) сообщалось о прямом переходе аморфного стеклоуглерода сферического габитуса в сверхпрочную «аморфную» фазу алмаза при комнатной температуре под влиянием давления в ячейке с алмазными наковальнями. При этом считалось, что при давлении 45 ГПа в стеклоуглеродном материале изменяется тип химической связи  $sp^2$  на  $sp^3$ , а при декомпрессии происходит обратный переход связи  $sp^3$  к  $sp^2$ .

Настоящая глава посвящена: (1) исследованию превращений сферических образцов стеклоуглерода при различных *PT* – параметрах; (2) разработке методики синтеза наноалмазного материала с использованием стеклоуглерода, а также подбору и оптимизации состава ростовой среды; (3) исследованию физических свойств нанополикристаллического алмаза.

#### 5.1. Поведение стеклоуглерода под давлением при комнатной температуре

Сферические образцы стеклоуглерода были исследованы при комнатной температуре и давлениях до 60 ГПа.

В ходе экспериментов сферы стеклоуглерода размером 20 - 50 мкм изучались методом *in situ* Рамановской спектроскопии в ячейке с алмазными наковальнями. На Рис. 49 представлена сборка ячейки высокого давления (эксперимент при 55 ГПа). Вместе со сферами стеклоуглерода (сферы А и Б, Рис. 49) в рабочем объеме размещались сферические образцы рубина, обеспечивающие индикацию давления в сжимаемом веществе. В качестве среды, передающей давление, использовался неон.

На Рис. 50 представлен рамановский спектр стеклоуглерода при нормальных условиях. На спектре сферического стеклоуглерода можно выделить распределение так называемых «D», «F», и «G» пиков, описанных подробнее в таблице 11. Два основных пика «D» и «G» отчетливо видны на спектре, при этом широкий пик в позиции ~ 1330 см<sup>-1</sup> может быть разделен на два индивидуальных пика «D» и «F». При повышении давления «F» пик отделяется от «D» - пика.

Рамановские спектры, отражающие поведение сферы А стеклоуглерода при пошаговых компрессии и декомпрессии, представлены на Рис. 51. При давлении 11 ГПа на спектре зафиксировано появление двух широких пиков в области 1400- 1700 см<sup>-1</sup>. Пики в позиции 1420 см<sup>-1</sup> и 1620 см<sup>-1</sup> соответствуют «F» и «G» пикам, соответственно. При этом пик «D» перекрывается интенсивным алмазным пиком от алмазных наковален. Отметим, что при изменении давления характер спектра не меняется.

На Рис. 52 представлена линейная зависимость положения пиков «F» и «G» для сфер А и Б от давления в рабочем объеме. При увеличении давления от 7 до 60 ГПа положение «F» пика смещается с 1400 см<sup>-1</sup> до 1620 см<sup>-1</sup>. Среднее значение рамановского сдвига под давлением составляет примерно 3,3 см<sup>-1</sup>/ГПа, что сопостовимо со значением 3,11-4,1 см<sup>-1</sup> /ГПа для «F» пика фуллерена C<sub>60</sub> и фуллерита (Raptis et al., 1992; Chandrabhas et al., 1992; Jeon et al., 1992). Пик «G» также смещается в сторону больших значений с 1600 см<sup>-1</sup> до 1730 см<sup>-1</sup>, что соответствует 2,1 см<sup>-1</sup>/ГПа. По литературным данным (Hanfland et al., 1989) в графите пик «G» смещается на 4 см<sup>-1</sup> при поднятии давления на 1 ГПа. Различие в поведении материалов может быть связано с различной степенью сжимаемости графита и стеклоуглерода под давлением. Из Рис. 52 видно, что позиции «G» пика для обеих сфер при давлении выше 40 ГПа не совпадают, разница в их положениях составляет примерно 35 см<sup>-1</sup>. Данный эффект можно объяснить тем, что сфера Б большего размера (20 мкм) находилась под дополнительным напряжением, оказываемым со стороны сжимающих ее алмазных наковален.



Рис. 49. Снимок ячейки высокого давления содержащей сферы стеклоуглерода и рубина (маркер давления) в среде Ne. Эксперимент под давлением 55 ГПа.



Рис. 50. Рамановский спектр сферы стеклоуглерода при нормальных условиях. Пунктирные линии указывают распределение «D», «F» и «G» пиков.

Happorte	Пата сову		Turangay	
название	примеры	положение пиков на	1 ин связи	
пиков		рамановском		
		спектре		
D	алмаз	1332 см <sup>-1</sup>	<i>sp<sup>3</sup></i> гибридизация	
G	графит	1580 см <sup>-1</sup>	sp <sup>2</sup> гибридизация	
GиD	графит (мелкие	$1580, 1360, ou^{-1}$	sp <sup>2</sup> гибридизация	
	частицы)	1380, 1300 CM		
	деформированный			
GиD	графит,	(G)1540 - 1560 см <sup>-1</sup>	sp <sup>2</sup> гибридизация	
	некристаллические			
	графитоподобные	(D)1330 1370 $\mathrm{cm}^{-1}$		
	формы углерода	(D)1550 - 1570 CM		
F	dunnanan dunnanum	1470 см <sup>-1</sup>	sp <sup>2</sup> гибридизация	
	фуллерены, фуллериты	(1400-1500 см <sup>-1</sup> )		

Таблица 11. Классификация основных рамановских пиков различных модификаций

углерода



Рис. 51. Рамановские спектры сферы - А стеклоуглерода под давлением.



Рис. 52. Зависимость положения пиков «F» и «G» для сфер А и Б от давления в ячейке.

Позиция, форма и поведение «G» и «F» пиков под давлением в обсуждаемых экспериментах соответствует литературным данным по изучению стеклоуглерода методом Рамановской спектроскопии для давлений до 44 ГПа (Goncharov, 1992). Наблюдаемые изменения в Рамановских спектрах при сжатии стеклоуглерода являются обратимыми, о чем свидетельствуют данные по декомпрессии образца. Изменений в интенсивности пиков «G» и «F» при увеличении давления также не обнаружено. Согласно работе Lin Y. (Lin et al., 2011), при давлении 45 ГПа в стеклоуглероде должно наблюдаться полное исчезновение  $sp^2$  связей. При этом пик «G», характеризующий данный тип связи на Рамановском спектре, в данном случае должен затухать. Однако, в результате проведенных в настоящей работе исследований, пик «G» сохраняется до максимальных давлений 60 ГПа в эксперименте без потерь в интенсивности (Рис. 51).

Таким образом, по данным *in situ* Рамановской спектроскопии стеклоуглерод под давлением полностью стабилен и не изменяет тип химической связи. Полученные данные не подтвержают обратимого  $sp^2 - sp^3 - sp^2$  изменения в типе связи стеклоуглерода и образования «аморфного алмаза» под давлением, о чем было заявлено в работе (Lin et al., 2011).

# 5.2. Формирование компактного поликристаллического наноалмазного агрегата сферической формы («сферического нанокристаллического алмаза»)

Поведение стеклоуглерода исследовалось в условиях экстремальных *РТ* – параметров в интервале давлений 9 – 20 ГПа и температур 1250 – 2700°С. Условия и результаты экспериментов представлены в таблице 12.

Для экспериментов использовались многопуансонные аппараты высокого давления Наутад и Sumitomo на основе 1200- и 1000- тонных гидравлических прессов, соответственно. Сферы стеклоуглерода размером 20 - 50 мкм закладывались послойно в капсулы из Pt, Re или *h*-BN. В качестве изолирующих слоев использовались различные химические соединения, такие как Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl и MgO. Закаленные образцы извлекались из капсул и растворялись водой при использовании Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaCl, а в случае MgO - 10 % раствором соляной кислоты. Дополнительная очистка сфер производилась в ультразвуковой ванне.

Полученные образцы исследовались под оптическим микроскопом. На Рис. 53 представлены снимки образцов, на которых можно выделить сферы черного и молочного цвета. По данным Рамановской спектроскопии черные сферы идентифицированы как стеклоуглерод (линия 1, Рис. 54), а сферы белого цвета имеют характерный алмазный пик в позиции 1332 см<sup>-1</sup> (линии 2 - 4, Рис. 54).

В некоторых образцах могут одновременно находиться две различные фазы углерода (Рис. 55). Данный эффект может объясняться появлением термического градиента в капсуле во время эксперимента. В данном случае низкотемпературной зоной является часть образца, заполненная сферами стеклоуглерода. На Рис. 55 отчетливо видна граница между низкотемпературной и высокотемпературной зоной.

В результате экспериментов были синтезированы алмазы различной степени прозрачности: от оптически непрозрачных сфер алмаза до прозрачных (Рис. 56). При изучении различных образцов алмаза методами Рамановской спектроскопии и сканирующей микроскопии также обнаруживается разница в качестве алмазного материала.

На Рис. 57-59 представлены СЭМ изображения алмазных сфер, полученных при использовании в эксперименте химически различных сред. Отметим, что при использовании карбоната натрия в качестве вмещающей среды поверхность алмазной сферы отличается по виду в зависимости от PT - параметров (Рис. 57). На Рис. 57 (а, в) поверхность сферы представляет собой множество мельчайших бесформенных алмазных частиц. При этом на рамановском спектре таких образцов выделяется острый пик1332 см<sup>-1</sup> с небольшой интенсивностью, что характеризует данный алмазный материал как поликристаллический алмазный агрегат (линия 3, Рис. 54). В то же время на Рис. 57 (б, г) на поверхности сферы обнаруживаются микрокристаллы алмаза, которые на Рамановском спектре демонстрируют интенсивный пик 1332 см<sup>-1</sup>, относящийся к кристаллическому алмазу (линия 2, Рис. 54). При использовании NaCl также были выявлены поли – и микрокристаллические алмазные поверхности исследуемых образцов (Рис. 58). Следует отметить, что при использовании в качестве вмещающей среды оксида MgO в экспериментах были синтезированы оптически прозрачные сферы алмаза с гладкой поверхностью, состоящей из поли- и нанокристаллического алмаза (Рис. 59). При детальном рассмотрении такие сферы алмаза имеют «ядро» и оболочку (Рис. 60). По данным Рамановской спектроскопии алмазное «ядро» состоит из наночастиц алмаза (линия 4, Рис. 54).

Таким образом, прозрачные сферы алмаза представляют собой компактный поликристаллический агрегат, состоящий из множества наночастиц алмаза. Здесь и далее будет использовано специальное название данного материала - «сферический нанокристаллический алмаз» (СНА).

Степень кристалличности оболочки связана с химическими особенностями вмещающей среды, а также зависит от экспериментальных *PT* - параметров. При использовании карбоната Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или хлорида NaCl, как вмещающих материалов, на

контакте со сферическими образцами возникают расплавы, способные растворять углеродное вещество и, следовательно, обеспечить процессы перекристаллизации нанокристаллических алмазов в микрокристаллические. Сочетание химических свойств вмещающих веществ и геометрии контактных зон приводят к формированию микрокристаллических алмазных оболочек для нанокристаллических алмазных ядер. Когда используется химически инертная среда - оксид MgO, сферы алмаза состоят исключительно из поликристаллов наноалмазов. При этом появление концентрической оболочки может быть связано с термоградиентной симметрией температурного поля в ячейке «многопуансонного пресса», так как и ядро и оболочка - наноалмазные.

Таким образом, полученные в образцах прозрачные, полупрозрачные И непрозрачные сферы алмаза могут состоять из ядра и оболочки. По данным Рамановской спектроскопии ядро представляет собой компактный поликристаллический наноалмазный агрегат. При этом оболочка может состоять как из наноалмазов, так и из микрокристаллов алмаза. Использование химически различных соединений - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl и MgO в качестве сред, вмещающих сферы стеклоуглерода, показало, что их физико-химическое влияние проявлено исключительно в приповерхностных участках поликристаллов наноалмазов. Если Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaCl испытывают плавление контакте В С нанополикристаллическим алмазным ядром, ЭТО ведет его локальной к перекристаллизации в микроалмазы по раствор-расплавному механизму, то при этом твердый MgO инертен.

№ обр.	Среда	Р, ГПа	<i>T</i> , °C	<i>t</i> , мин.	Результат
\$5743	NaCl	18	1950	5	+
\$5749	NaCl	18	1800	1	+
S5759	NaCl	18	1500	1	-
S5760	NaCl	18	1700	1	+
S5761	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18	1500	1	+
S5788	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18	2000	1	+
S5778	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	1300	1	-
\$5783	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	1400	5	-
H3762	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9	1250	1	-
\$5763	MgO	18	1700	1	+
S5764	MgO	18	1500	1	-
S5766	MgO	18	2000	1	+
S5802	MgO	18	1850	1	+
S5845	MgO	18	1900	1	+

Таблица 12. Условия и результаты экспериментов по синтезу нанокристаллического

алмазного материала



Рис. 53.Снимки образцов на поперечном разрезе в процессе растворения. Слева – сферы стеклоуглерода в среде Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (эксперимент при 9 ГПа, 1250 °C); справа – сферы алмаза в среде NaCl (эксперимент при 18 ГПа, 1950 °C).



Рис. 54. Рамановские спектры полученных материалов. Описание в тексте.



Рис. 55. Снимок образца № S5760 (эксперимент при 18 ГПа, 1700°С, среда NaCl). Увеличенный фрагмент - граница между низкотемпературной и высокотемпературной зоной образца. Черной стрелкой указывается направление повышения температуры.



Рис. 56. Прозрачный алмазный материал (сферы алмаза, кристаллы MgO, части нагревателя (черные)). Снимок образца № S5802 после растворения (эксперимент при 18 ГПа, 1850°С, среда MgO).

# среда - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Рис. 57. Микрофотографии полученных сфер алмаза. Среда – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



# среда - NaCl

Рис. 58. Микрофотографии полученных сфер алмаза. Среда – NaCl.

## среда - MgO



Рис. 59. Микрофотографии полученных сфер алмаза. Среда – MgO



Рис. 60. SEM изображения алмазных сфер (вмещающая среда – оксид MgO): (а,б) нанополикристаллическое алмазное ядро в наноалмазной оболочке; (в) нанополикристаллическое алмазное ядро; (г) оболочка из поликристаллического алмазного материала.

#### 5.3. Свойства стеклоуглерода и «сферического нанокристаллического алмаза»

Модуль упругости сферического стеклоуглерода и «сферического нанокристаллического алмаза» (СНА) исследовался в условиях высоких давлений до ~ 70 ГПа при комнатной температуре с использованием ячейки с алмазными наковальнями.

Сборка ячейки соответствует указанной на Рис. 49. В экспериментах исследованная сфера (стеклоуглерод или СНА) находилась в контакте с алмазными наковальнями. Давление над сферой определялось по краю алмазного пика от наковальни на Рамановском спектре в точке ее соприкосновения со сферой (Dubrovinsky et al., 2012; Dubrovinskaia et al., 2010) (линия 2, Рис. 61). Точка контакта сферы и наковален определялась методом «картирования» образца с шагом 2 мкм по оси X и Y. На Рис. 62 представлена диаграмма зависимости давления от точки на сфере алмаза СНА по оси Y. Также на снимке на Рис. 62 цветом обозначена область повышенных давлений, измеренных в месте контакта сферы с алмазной наковальней (выделено красным). Давление в ячейке измерялось по положению люминисцентного пика рубина, а также по положению алмазного пика в месте свободном от контакта алмазной наковальни со сферой (линия 1, Рис. 61). Таким образом, можно определить разницу в «стрессе» (нагрузке), оказываемой на алмазы наковален сферой стеклоуглерда или алмаза (CHA) и средой ( $\Delta P = (P_{cфера} - P_{рубин})$ ), т. е. модуль сдвига.

На Рис. 63 показана зависимость измеренного значения модуля сдвига как функции от давления в экспериментальном объеме для сферы стеклоуглерода. По данным Рамановской спектроскопии было выявлено значение модуля упругости для сферы стеклоуглерода, которое составляет 4,5 ГПа при давлении в ячейке до 54 ГПа. Полученные значения ненамного превышают модуль упругости стеклоуглерода измеренный при нормальных условиях (1,4 ГПа) (Hucke et al., 1973). Максимальное значение  $\Delta P$  в 2,3 ГПа было измерено при давлении в ячейке 38 ГПа, что дает максимальное значение модуля упругости (Y) примерно 7 ГПа (Y=3\* $\Delta P$ ) (Рис. 63). При давлениях в экспериментах от 45 до 54 ГПа значение  $\Delta P$  не больше 1,5 ГПа, а значение модуля упругости при этом составляет 4,5 ГПа. Появление максимума вероятно связано с его неоднородным поведением при деформации.

Значение модуля сдвига для сферы алмаза СНА  $\Delta P$  в 45 ГПа было измерено при давлении в ячейке 55 ГПа, что дает значение модуля упругости для «сферического нанокристаллического алмаза» 120 - 135 ГПа. В эксперименте при давлении в среде 68 ГПа модуль сдвига составлял максимальное значение  $\Delta P = 74$  ГПа, определяя этим значение модуля упругости в ~ 220 ГПа (Рис. 62). По данным работы (Dubrovinsky et al.,

2012), подобный алмазный материал демонстрировал значения модуля упругости в 144 – 168 ГПа, при давлении в ячейке ~ 70 ГПа. Отметим, что данное значение для монокристалла алмаза составляет ~ 130-140 ГПа (Eremets et al., 2005).

Таким образом, по прочностным характеристикам новый компактный наноалмазный материал значительно превосходит стеклоуглерод и кристаллический алмаз. Что может быть использовано в качестве вторичных алмазных наковален в аппарате высокого давления типа ячейка с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Предварительные оценки давления в алмазных ячейках с использованием полученного сверхпрочного алмазного материала составляют 800 -900 ГПа.



Рис. 61. Рамановские спектры алмазной наковальни, измеренные над сферой алмаза СНА и в среде. Эксперимент при 55 ГПа.



Рис. 62. Картирование образца «сферического нанокристаллического алмаза». Зависимость давления от точки на сфере по оси Y. Снимок сферы СНА, цветом выделена область контакта образца с наковальнями (эксперимент при 68 ГПа).



Рис. 63. Зависимость модуля сдвига ∆Р=(Р<sub>сфера</sub> –Р<sub>рубин/среда</sub>) от давления в экспериментальном объеме. Исследуемый образец – сфера стеклоуглерода.

### Глава 6. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ: ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ И СИНТЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ АЛМАЗА

#### 6.1. Особенности кристаллизации «карбонат-синтетического» алмаза

Изучение процессов кристаллизации алмаза в карбонат-углеродных растворахрасплавах, химически близких к ростовым средам природных алмазов, значимо для развития синтетической химии алмаза. Это обусловлено тем, что по эффективности массовой кристаллизации процессы образования «карбонат-синтетического» алмаза сопоставимы с процессами синтеза алмаза в расплавах тяжелых металлов (Fe, Ni, Mn, Co и др.). При этом ростовые особенности полученных «карбонат-синтетического» (КС) и «металл-синтетического» (MC) алмазов, а также их реальная примесная структура и физические свойства имеют существенные различия (Спивак, Литвин, 2004; Ширяев и др., 2005). Эти различия определяются химическими особенностями ростовых раствороврасплавов. Прежде всего, принципиальные отличия обнаруживаются в механизмах гранного роста. Для кристаллов «карбонат-синтетического» алмаза доминирующей особенностью является заращивание граней «октаэдрическими» слоями, в результате формируется исключительно октаэдрическая огранка. Это характерно и для природных кристалломорфология алмазов мантийного генезиса, которых определяется октаэдрическими пирамидами роста. С другой стороны, способ формирования «металлсинтетического» алмаза иной. поскольку кристаллы сложены разноименными октаэдрическими и кубическими пирамидами роста, а в их огранке доминирует кубооктаэдрический мотив. С изменением температуры формируются непрерывные ряды кубооктаэдров (иногда усложненных ромбододекадрическими гранями). В зависимости от температуры степень развития разноименных граней кубооктэадрических монокристаллов постепенно изменяется от полных кубических до полных октаэдрических форм.

Спектроскопические исследования реальной примесной структуры «карбонатсинтетического» алмаза, определяемой дефектными центрами азота (доминируют центры Ia со спаренными атомами азота и Ib с одиночными азотными атомами), свидетельствуют о его принадлежность к алмазам смешанного типа Ia+Ib, что отличает его от «металлсинтетического» алмаза, для которого характерен тип Ib. Таким образом, по особенностям роста в кардинально химически различных ростовых расплавах-растворах для рассматриваемых разновидностей синтетических алмазов обнаруживаются существенные отличия как в составах ростовых включений, так и по структурным примесям, что, соответственно, влияет на их физические и механические свойства. Данные

спектроскопических исследований свидетельствуют сходстве 0 кристалломорфологических особенностей и реальной примесной структуры «карбонатсинтетических» алмазов с природными алмазами. Процессы кристаллизации «карбонатсинтетических» алмазов, как и «металл-синтетических, кинетически высокоэффективны (вплоть до формирования поликристаллических сростков размерами до 2 мм в течение первых секунд выдержки), что позволяет рассматривать их в качестве экологически привлекательной альтернативы существующим промышленным методам кристаллизации «металл-синтетических» алмазов в расплавах тяжелых металлов. При этом кристаллы «карбонат-синтетического» по физическим свойствам алмаза И кристалломорфологическим особенностям максимально приближены к природным алмазам.

#### 6.2. Ростовые среды «сверхглубинного» алмаза в условиях нижней мантии Земли

Экспериментальные исследования особенностей плавления и стабильности карбонатных расплавов в широких интервалах давлений и температур имеют разработке физико-химических определяющее значение в моделей генезиса сверхглубинных алмазов в условиях нижней мантии Земли. Вместе с тем они представляют интерес в плане получения новых алмазных материалов в экстремальных РТ - условиях. В ходе проведений исследований по выявлению фазовых состояний простых карбонатных систем, таких как Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub>, в условиях нижней мантии Земли было выявлено два различных физико-химических механизма образования алмаза. Первый из них обусловлен достаточно высокой степенью растворимости метастабильного графита и алмаза в конгруэнтных карбонатных расплавах при высоких давлениях и температурах. Этот механизм приводит к формированию карбонатных расплавов – способных растворов элементарного углерода, осуществить термоградиентную перекристаллизацию, как графита, так и алмаза в алмаз. Второй механизм образования алмаза может быть реализован, если в карбонатной системе образуется свободный сильно сжатый флюид двуокиси углерода СО<sub>2</sub>, который разлагается с образованием свободного углерода (алмаза или графита) и кислорода. Разложение расплава Na- и Mg- карбонатов по высокотемпературной границе их фазовых полей является примером процесса, приводящего к образованию свободной двуокиси углерода в карбонатной системе. В обоих случаях, когда физико-химические образования алмаза различны, при использовании в эксперименте углеродных материалов и карбонатов с различным изотопным составом углерода (100 % <sup>12</sup>С или <sup>13</sup>С) кристаллизуются алмазы со смешанным изотопным составом <sup>12+13</sup>С.

Необходимо также отметить, что экспериментально определено сильное смещение границы плавления в многокомпонентной карбонатной системе MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до температур, величины которых ниже, чем для геотермического градиента для условий переходной зоны и нижней мантии Земли. Это свидетельствует о том, что алмазообразующие карбонатитовые расплавы могут быть генерированы в веществе указанных глубинных оболочек мантии. Экспериментальная информация об условиях стабильности карбонатных расплавов, их разложении на высокотемпературных границах фазовых полей, а также физико-химических механизмах образования «сверхглубинного» алмаза представляет интерес для проблемы углеродных циклов в глубинных оболочках Земли.

# 6.3. Новый нанополикристаллический материал в развитии экспериментальной аппаратуры сверхвысоких давлений

В ходе экспериментальных исследований кристаллизации алмаза в статических РТ – условиях реализован твердофазовый механизм переноса углерода и роста алмазных нанокристаллов. В экспериментах при сверхвысоких давлениях при комнатной температуре сфера метастабильного стеклоуглерода (используемая как источник углерода) испытывает сильное сжатие, при этом тип химических связей сохраняется. При высокотемпературном нагреве стеклоуглерода в сильно сжатом состоянии химические связи между атомами углерода разрываются, углеродное вещество переходит в «аморфизированное» состояние со слабыми межатомными связями, с возникновением множественной флуктуационной нуклеацией алмазной фазы в соответствии с термодинамическими условиями. При дальнейшем росте таких зародышей зарастание формирующихся граней осуществляется в результате твердофазового механизма переноса атомов углерода по растущим граням монокристаллических наноалмазов со встраиванием их в позиции на ступенях роста. Такого рода твердофазовый гранный рост микрокристаллических алмазных частиц и ступени роста на их микрогранях известен для алмазов, получаемых путем перекристаллизации графита в условиях взрывного динамического эксперимента.

В итоге происходит формирование сферического алмазного ядра, состоящего из поликристаллических сростков наноалмазов, так называемый «сферический нанокристаллический алмаз». При использовании тугоплавкой среды, типа MgO, взаимодействия вмещающей среды с углеродом не происходит, и сферы приобретают уникальные свойства. В случае же использования карбонатных сред, расплавы которых эффективны для алмазообразования, а также NaCl наблюдается образование оболочки,

состоящей из микрокристаллов алмаза. Это обусловлено тем, что на контакте расплава и нанополикристаллического алмазного ядра происходит его локальная перекристаллизация в микроалмазы по раствор-расплавному механизму. При этом такого рода алмазообразующие расплавы не проникают внутрь в объем сферического ядра, которое исполняет роль затравки, к поверхности которой прирастают разноориентированные кристаллики алмаза.

Таким образом, в выполненных экспериментах осуществлены два метода кристаллизации алмаза: (1) раствор - расплавный с участием расплавов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или NaCl, в результате которого образуются микрокристаллические оболочки на нанокристаллическом алмазном ядре; и (2) твердофазная перекристаллизация с формированием наноалмазного ядра (при любом составе вмещающего вещества) и нанокристаллической алмазной оболочки (при вмещающей среде MgO).

Ранее была установлена возможность использования подобного материала в качестве вторичных алмазных наковален в аппарате высокого давления типа ячейка с алмазными наковальнями. Было обнаружено, что рабочее статическое давление в ячейке можно увеличить до 640 ГПа (Dubrovinsky et al., 2012). Предварительная оценка давления в алмазных ячейках с использованием полученного сверхпрочного алмазного материала в качестве вторичных наковален составляет 800 -900 ГПа.

Таким образом, новый компактный прозрачный наноалмазный материал может иметь практическое применение в экспериментальной технике при экстремальных давлениях и температурах с алмазными наковальнями и лазерным нагревом и, возможно, в технологии прецизионной обработки других уникальных сверхтвердых материалов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ходе экспериментальных исследований обнаружены B связи кинетических параметров кристаллизации алмаза В многокомпонентных карбонат-углеродных расплавах с давлением при его понижении в направлении кривой равновесия графитпостоянной температуре. В условиях массовой кристаллизации алмаз при последовательно формируются алмазные фракции с относительно более крупными монокристаллами «карбонат-синтетического алмаза» в размере до 170 мкм. «Карбонатсинтетические» алмазы кристаллизуются в форме гладкогранных октаэдров, двойников по шпинелевому закону и сростков блоков алмаза. Осуществлен гладкогранный рост монокристаллических слоев «карбонат-синтетического» алмаза на гранях {111} затравочных монокристаллов «металл-синтетического» алмаза. По спектроскопическим

данным исследованные «карбонат-синтетические» кристаллы алмаза относятся к алмазам со смешанным типом азотных дефектов Ia+Ib.

Экспериментально исследованы фазовые состояния простых карбонатных систем  $Na_2CO_3$  и MgCO\_3, потенциальных компонентов алмазообразующих сред мантии Земли. Впервые получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что расплавы карбонатов Na и Mg устойчивы в пределах достаточно протяженного фазового поля при *PT* - условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Кроме того, исследована граница плавления многокомпонентной карбонатной системы MgCO<sub>3</sub>-FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, которая представляет собой расширенное поле, в котором переход от твердой фазы к расплаву сопровождается выделением карбонатных фаз различного состава.

Впервые разработана методика синтеза «сферического нанокристаллического алмаза» с уникальным сочетанием физико-механических и оптических свойств. Установлено влияние вмещающей среды на процесс перекристаллизации аморфного метастабильного сферического стеклоуглерода в алмаз. Полученные «сферические нанокристаллические алмазы» характеризуются оптической прозрачностью и высоким модулем упругости, сходным с кристаллическим алмазом. При использовании в качестве вмещающей среды тугоплавкого оксида MgO происходит исключительно твердофазовая перекристаллизация стеклоуглерода в «сферический нанокристаллический алмаз» часто с нанокристаллической оболочкой (в зависимости от *PT* - параметров). При использовании легкоплавких вмещающих сред (NaCl и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) в результате взаимодействия образовавшегося нанополикристаллического алмазного ядра с их расплавами на его поверхности формируется микрокристаллическая алмазная оболочка по растворрасплавному механизму.

В данной работе продемонстрированы различные физико-химические механизмы кристаллизации алмаза: (1) кристаллизация алмаза из расплава, пересыщенного растворенным углеродом; (2) кристаллизация алмаза при двухступенчатом разложении карбонатных расплавов - сначала с освобождением сильно сжатой флюидной CO<sub>2</sub> фазы, а затем ее дальнейшим разложением до элементарного углерода и кислорода; и (3) твердофазовая перекристаллизация алмаза при прямом превращении стеклоуглеродного материала в алмаз. Использованы различные методы экспериментального моделирования кристаллизации алмаза, получены результаты, приложимые к проблеме генезиса алмаза и развитию новой синтетической химии алмаза. Установлено, что карбонатные вещества минералогического значения плавятся конгруэнтно в условиях глубинных мантийных оболочек Земли, а их расплавы устойчивы в широком интервале давлений и температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Алмазные месторождения Якутии / М.: Госгеолтехиздат, 1959, 525 с.
- Бобров А.В., Литвин Ю.А. Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0-8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений // Геология и геофизика. 2009. Т. 50, № 12. С. 1571-1587.
- Бобров А.В., Литвин Ю.А., Дымшиц А.М. Экспериментальные исследования карбонатно-силикатных систем мантии в связи с проблемой алмазообразования / М.: ГЕОС, 2011, 208 с.
- 4. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы / М.: Наука, 1986, 224 с.
- 5. Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Калинин А.А., Соболев Н.В. Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и карбонат-силикатных расплавах // Докл. РАН. 1999. Т. 366, № 4. С. 530-533.
- Буланова Г.П., Павлова Л.А. Ассоциация магнезитового перидотита в алмазе из трубки «Мир» // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295, № 6. С. 1452–1456.
- Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы / М.: Изд-во МГУ, 1991, 240 с.
- Гневушев М.А., Бартошинский З.В. К морфологии якутских алмазов // Тр. ЯФ АН СССР. Сер. геол. 1959, № 4. С. 74–92.
- Ивахненко С.А., Заневский О.А., Белоусов И.С., Вишневский А.С. Топография граней монокристаллов алмаза выращенных на затравке // Сверхтвердые материалы. 2000, № 3. С. 23-29.
- Курдюмов А.В. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. / М. Металлургия, 1994, 318 с.
- Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. 1939. Т. 8, № 10. С. 1520-1534.
- Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А. Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочных-карбонатных расплавах в эксперименте при 7-11 ГПа // Докл. РАН. 1997. Т.355. №5. С. 669-672.
- Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А. Кристаллизация алмаза в системе Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-С при 8-10 ГПа // Докл. РАН. 1998. Т. 359, № 5. С. 668-670.
- 14. Литвин Ю.А., Алдушин К.А., Жариков В.А. Синтез алмаза при 8,5–9,5 ГПа в системе К<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–C, отвечающей составам флюидно-карбонатитовых включений в алмазах из кимберлитов // Докл. РАН. 1999. Т. 367, № 4. С. 529–532.

- 15. Литвин Ю.А., Жариков В.А. Первичные флюидно карбонатитовые включения в алмазе, моделируемые системой К<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-CO<sub>2</sub>, как среда алмазообразования в эксперименте при 7-9 ГПа // Докл. РАН. 1999. Т. 367, № 3. С. 397-401.
- 16. Литвин Ю.А., Жариков В.А. Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5–7 ГПа и 1200–1570°С // Докл. РАН. 2000. Т. 372, № 6. С. 808–811.
- 17. Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А. Первые синтезы алмаза в сульфид-углеродных системах: роль сульфидов в генезисе алмаза // Докл. РАН. 2002.
  Т. 382, № 1. С. 106–109.
- 18. Литвин Ю.А. Щелочно-хлоридные компоненты в процессах роста алмаза в условиях мантии и высокобарного эксперимента // Докл. РАН. 2003. Т. 382, № 3. С. 382-386.
- 19. Литвин Ю.А., Спивак А.В. Рост кристаллов алмаза при 5,5-8,5 ГПа в карбонатуглеродных расплавах-растворах, химических аналогах природных алмазообразующих сред // Материалы XXI века. 2004, № 3. С. 27-34.
- 20. Литвин Ю.А., Курат Г., Добоши Г. Экспериментальное исследование формирования алмазитов в карбонатно–силикатных расплавах: модельное приближение к природным процессам // Геология и геофизика. 2005. Т. 46, № 12. С. 1304 – 1317.
- Литвин Ю.А., Бобров А.В. Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в карбонатно-перидотитовых расплавах при 8,5ГПа // Докл. РАН. 2008. Т. 422, № 4. С. 528-532.
- 22. Литвин Ю.А., Литвин В.Ю., Кадик А.А. Особенности кристаллизации алмаза в расплавах в мантийных силикат-карбонатных-углеродных систем по данным экспериментов при 7,0-8,5 ГПа // Геохимия. 2008, №6. С. 1-24.
- 23. Литвин Ю.А. Экспериментальные исследования физико-химических условий образования алмаза в мантийном веществе // Геология и геофизика. 2009. Т. 50, № 12. С. 1530-1546.
- 24. Литвин Ю.А., Васильев П.Г., Бобров А.В., Окоемова В.Ю., Кузюра А.В. Материнские среды природных алмазов и первичных минеральных включений в них по данным физико-химического эксперимента // Геохимия. 2012, № 9. С. 811–847.
- 25. Литвин Ю.А. Физико-химические условия сингенезиса алмаза и гетерогенных включений в карбонатно-силикатных материнских расплавах (экспериментальное исследование) // Минералогический журнал. 2013, № 2. С. 5-23.
- 26. Орлов Ю.Л. Морфология алмаза / М.: Наука, 1984, 264 с.

- 27. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах карбонат-углерод в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах // Геология и геофизика. 1998. Т. 39, № 12. С. 1780-1792.
- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика. 2005. Т.46, №12. С.1290-1303.
- 29. Пущаровский Д.Ю., Оганов А.Р. Структурные перестройки минералов в глубинных оболочках Земли // Кристаллография. 2006. Т. 51, № 5. С. 819–829.
- Синтез минералов / Под ред. В.Е.Хаджи, Л.И. Цинобер, Л.М. Штеренлихт. М.: Недра, в 2-х т., т. 1, 1987, 487 с.
- 31. Соболев Е.В. Тверже алмаза / М.: Наука, 1-ое издание, 1984, 128 с.
- 32. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии / Новосибирск: Наука, 1974, 264 с.
- 33. Современная кристаллография / М.: Наука, в 4-х т., т.2, 1979, 355 с.
- 34. Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатнофлюидных системах при мантийных *РТ*-параметрах. Ч.2. Особенности процессов алмазообразования (аналитический обзор экспериментальных данных) // Геохимия. 2004, №11. С.1157-1172.
- 35. Солопова Н.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А., Урусов В.С. Кинетические особенности кристаллизации алмаза в карбонат-углеродной системе (эксперимент при 8.5 ГПа) // Электрон.науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», №1(25), М.:ИФЗ РАН, 2008.
- 36. Спивак А.В. Рост, свойства и морфология кристаллов алмаза, полученных из карбонатных расплавов / Канд. дисс. М.: МГУ, 2005, 109 с.
- 37. Спивак А.В, Шилобреева С.Н., Картини П., Литвин Ю.А., Урусов В.С. Формирование алмаза в многокомпонентных карбонат - углеродных средах: граничные условия, кинетика, примесный азот // Поверхн. Рентген. Синхротр. и нейтр. исслед. 2006, № 8. С. 26-30.
- 38. Спивак А.В., Дубровинский Л.С., Литвин Ю.А. Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 К и 10—22 ГПа: значение для генезиса сверхглубинных алмазов// Докл. РАН. 2011. Т. 439, № 6. С. 803-806.
- 39. Титков С.В., Горшков А.И., Зудин Н.Г., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В. Микровключения в темно-серых кристаллах алмаза октаэдрического габитуса из кимберлитов Якутии // Геохимия. 2006, № 11. С. 1209 – 1217.

- 40. Хартман П.Зависимость морфологии кристаллов от кристаллической структуры // Рост кристаллов. М.: Наука, 1967. Т. 7. С. 8-24.
- 41. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования // Изд-во СОРАН НИЦОИГГМ, 1997, 196 с.
- 42. Шацкий А.Ф., Борзов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалиевых карбонат-силикатных систамах с углеродом // Геология и геофизика. 2002. Т. 43, №10. С. 936-946.
- 43. Ширяев А.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А., Урусов В.С. Формирование А-дефектов азота в алмазе в процессе роста в карбонат-углеродных растворах-расплавах: эксперименты при 5.5-8.5 ГПа // Докл. РАН. 2005. Т. 403, №4. С. 526-529.
- 44. Ширяев А.А., Израэли Е.С., Хаури Э.Г., Захарченко О.Д., Навон О. Химические, оптические и изотопные особенности волокнистых алмазов из Бразилии // Геология и геофизика. 2005а. Т. 46, № 12. С. 1207–1222.
- 45. Шушканова А.В., Литвин Ю.А. Особенности образования алмаза в сульфидных пирротин-углеродных расплавах по данным экспериментов при 6.0-7.1 ГПа: приложение к природным условиям // Геохимия. 2008, №1. С. 37-47.
- 46. Akahama Yu., Kawamura H. Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 310 GPa// J. Appl. Phys 2006. V. 100 (4). 043516. doi: 10.1063/1.2335683.
- 47. Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure // J. Crystal Growth. 1990a. V. 104. P. 578-581.
- Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. High pressure synthesis of diamond in the systems of graphite-sulfate and graphite-hydroxide // Jap. J. Applied Physics. 1990b. V.29. P.1172-1174.
- Akaishi M. Non metallic catalysts of high pressure, high temperature diamond // Diamond Relat. Mater. 1993. V. 2. P. 183-189.
- 50. Akaishi M. E. Effect of Na<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O addition to SiO<sub>2</sub> on the synthesis of diamond from graphite // Proc. of the 3<sup>rd</sup> NIRIM Intern. Symp. on Advanced Mater. (ISAM'96). Tsukuba, Ibaraki, Japan, 1996. P.75-80.
- 51. Akaishi M., Yamaoka S. Crystallization of diamond from C-O-H fluids under high-pressure and high-temperature conditions // J. Crystal Growth. 2000. V.209. P. 999-1003.
- 52. Arima M., Nakayama K., Akaishi M., Yamaoka S., Kanda, H. Crystallization of diamond from silicate melt of kimberlite composition in high-pressure high-temperature experiments // Geology. 1993. V. 21. P. 968-970.
- 53. Beny C. Base de Donnees de Spectres Raman, Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie, 1988.

- 54. Bobrov A.V., Litvin Yu.A. Phase equilibria in diamond-forming carbonate-silicate systems // Geochem. Internat. 2011. V. 49, № 13. P. 1267-1363.
- 55. Boyd S. R., Kiflawi I., Woods G. S. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond // Phil. Mag. B. 1994. V. 69. P. 1149-1153.
- 56. Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L. and Kaminsky F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2007. V. 260. P. 1-9. doi:10.1016/j.epsl.2007.02.038.
- 57. Bulanova G.P., Smith C.B., Kohn S.C., Walter M.J., Gobbo L. and Kearns S. Machado River, Brazil – a newly recognised ultradeep diamond occurrence // 9th International Kimberlite Conference Extended Abstract No. 9IKC-A-00233, 2008.
- 58. Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J. and Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary // Contrib. to Mineral. and Petrol. 2010. V. 160, № 4. P 489-510.
- 59. Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Man-made diamond // Nature. 1955. V. 176. P. 51-54.
- 60. Bundy F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus // J. Chem. Phys. 1963. V. 38, № 3. P. 631-643.
- Bundy F.P. Behavior of elemental carbon up to very high temperatures and pressures // Proc.
   Of XI AIRAPT Int. Conf. Kiev: Nauk. Dumka, 1989. V. 1. P. 326-336.
- 62. Burgio L., Clark R.J.H. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation // Spectrochemica Acta. 2001. V. 57a. P. 1491-1521.
- 63. Chandrabhas N., Shashikala M. N., Muthu D.V.S., Sood A. K. and Rao C.N.R. Pressureinduced orientational ordering in C<sub>60</sub> crystals as revealed by Raman spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 197. P. 319-323.
- 64. Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Langenhorst F., Jacobsen S., Liebske C. Nanocrystalline diamond synthesized from C<sub>60</sub> // Diamond Relat. Mater. 2004. V. 14. P. 16-22.
- 65. Dubrovinskaia N., Eska G., Sheshin G.A., Braun H. Superconductivity in polycrystalline boron-doped diamond synthesized at 20 GPa and 2700 K // J. Appl. Phys. 2006.V. 99, № 3. P. 33903. doi: 10.1063/1.2166645.
- 66. Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Caracas R., and Hanfland M. Diamond as a high pressure gauge up to 2.7 Mbar // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. 251903. doi: 10.1063/1.3529454.

- 67. Dubrovinsky L., Glazyrin K., McCammon C., Narygina O., Greenberg E., Uebelhack S., Chumakov A.I., Paskarelli S., Prakapenka V., Bock J., Dubrovinskaia N. Portable laserheating system for diamond anvil cells // J. Synchrotron Rad. 2009. V. 16. P. 737-741.
- Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Prakapenka V. B., Abakumov A. M. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar // Nature Commun. 2012. V. 3. 1163. doi: 10.1038/ncomms2160.
- 69. Eremets M I., Trojan I. A., Gwaze P., Huth J., Boehler R., and Blank V. D. The strength of diamond // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87, № 14. 141902. doi:10.1063/1.2061853.
- Fiquet G, Guyot F., Kunz M., Matas J., Andrault D., Hanfland M. Structural refinements of magnesite at very high pressure // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 1261–1265.
- 71. Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G., Libske C., Duba F., Rubie D.C. A new large-volume multianvil system // Phys. Earth Planet. Inter. 2004. V. 143. P. 507-514.
- 72. Gillet P. Stability of magnesite (MgCO<sub>3</sub>) at mantle pressure and temperature conditions: a Raman spectroscopics study // Am. Mineral. 1993. V. 78. P. 1328-1331.
- 73. Goncharov A. F. Graphite at high pressures: Amorphization at 44 GPa // High Press. Res. 1992. V. 8. P. 607-616.
- 74. Hanfland M., Beister H., Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. 12598. doi: 10.1103/PhysRevB.39.12598.
- Harris, J. W. Diamond Geology. The Properties of Natural and Synthetic Diamonds/ (ed. J.E. Field). London Academic Press, U.K., 1992. P.345-393.
- Harte B., Harris J.W. Lower mantle mineral association preserved in diamonds // Mineral. Mag. 1994. V. 58a. P. 384-385.
- 77. Hayman P.C., Kopylova M.G. and Kaminsky F.V. Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina, Brazil) // Contr. to Mineral. and Petrol. 2005. V. 149, № 4. P. 430-445.
- Hong S.M., Akaishi M., and Yamaoka S. Nucleation of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature // J. Crystal Growth. 1999. V. 200. P. 326-328.
- 79. Hucke E. E., Fuys R. A., and Craig R. G. Glassy Carbon: A Potential Dental. Implant Material // J. Biomed. Mater. Res. Symposium. 1973. V. 4. P. 263-274.
- Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T. and Sumiya H. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite // Nature. 2003. V. 421. P. 599–600.
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // Earth Planet. Sci. Lett. 2001. V. 5807. P. 1–10.

- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 2561-2575.
- 83. Isshiki M., Irifune T., Hirose K., Ono S. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle // Nature. 2004. V. 427. P. 60 – 62.
- Jeon S.-J., Kim D., Kim S. K., and Jeon I. C. High pressure Raman study of fullerite C<sub>60</sub> // J. Raman Spectrosc.1992. V. 23. P. 311-313.
- 85. Jones A.P, Taniguchi T., Dobson D., Rabe R., Milledge H.J., Taylor W.R. Experimental nucleation and growth of diamond from carbonate graphite system // 6th Int. Kimberlite Conference Extensional Abstracts, Novosibirsk, Russia, 1995. P. 269–270.
- Kaminsky F. V., Khachatryan G.K. Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption date // Canad. Mineralogist. 2001. V. 39. P. 1733–1745.
- 87. Kaminsky F.V., Khachatryan G.K., Andreazza P., Araujo D. and Griffin W.L. Super-deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // Lithos. 2009a. V. 112 (2). P. 833-842.
- Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A., Thomas R. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: Evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // Mineralogical Magazine. 2009b. V. 73 (5). P. 797-816.
- Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // Earth Sci. Rev. 2012. V. 110. P. 127-147.
- 90. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. Morphology of synthetic diamonds grown from Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solvent-catalyst // J. Crystal Growth. 1990. V. 106. P. 471–475.
- 91. Katsura T., Ito E. Melting and subsolidus phase relations in the MgSiO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> system at high pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere // Earth Planet. Sci. Lett. V. 99. P. 110-117.
- 92. Kawai N., Endo S. The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus // Rev. Sci. Instrum. 1970, № 41. P. 1178–1181.
- 93. Keppler H, Frost D.J. Introduction to minerals under extreme conditions // In European Mineralogical Union Notes. Mineral behavior at extreme conditions (ed. R. Miletich). Eötvös University Press, Budapest, 2005. V. 7. P. 1-30.
- Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., and Navon O. Mantle fluid evolutionóa tale of one diamond // Lithos. 2004. V.77. P. 243-253.
- 95. Klein-BenDavid O., Wirth R., and Navon O. TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: A close look at diamond-growing fluids //Amer. Mineral. 2006. V. 91. P. 353-365.
- 96. Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., and Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 723-724.
- 97. Kopylova M.G., Navon O., Dubrovinsky L., Khachatryan G. Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. V. 291 (1-4). P. 126-137.
- 98. Kupenko I., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., McCammon C., Glazyrin K., Bykov E., Boffa Ballaran T., Sinmyo R., Chumakov A.I., Potapkin V., Kantor A., Rüffer R., Hanfland M., Crichton W., Merlini M. Portable double -sided laser -heating system for Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction experiments at synchrotron facilities with diamond anvil cells // The Review of scientific instruments. 2012. V. 83, № 12. 124501. doi: 10.1063/1.4772458.
- Kurat G., Dobosi G. Garnet and diopside-bearing diamondites (framesites) // Miner. Petrol.
   2000. V. 69. P. 143-159.
- Leost I., Stachel T., Brey G.P., Harris J.W., Ryabchikov I.D. Diamond formation and source carbonation: mineral associations in diamonds from Namibia // Contrib. Mineral. Petrol. 2003. V. 145. P. 15–24.
- Liander H. Diamond synthesis // Allmana Svenska Elektriska Aktiebolaget Journal. 1955. V.28. P. 97-98.
- 102. Lin Y., Zhang L., Mao H.-K., Chow P., Xiao Y., Baldini M., Shu J., and Mao W. L. Amorphous Diamond: A High-Pressure Superhard Carbon Allotrope // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. 175504. doi: 10.1103/PhysRevLett.107.175504.
- Litasov K.D., Goncharov A.F., and Hemley R.J. Crossover from melting to dissociation of CO2 under pressure: Implications for the lower mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2011. V. 309. P. 318 – 323.
- Litvin Yu.A., Chudinovskikh L.T., Zarikov VA. Experimental crystallization of diamond and graphite from alkali-carbonate melts at 7-11 GPa // Doklady Earth Sciences. 1997. V. 355. P. 669-672.
- 105. Litvin Yu.A., Chudinovskikh L.T., Saparin G. V., Obyden S.K., Chukichev M.V., Vavilov V.S. Peculiarities of diamonds formed in alkaline carbonate-carbon melts at pressures of 8-10 GPa: Scanning electron microscopy and cathodoluminescence data // SCANNING (J. Scanning Microscopies). 1998. V. 20, № 5. P. 380-388.
- 106. Litvin Yu.A., Chudinovskikh L.T., Zharikov V.A., Shiryaev A.A., Galimov E.M., Saparin G.V., Obyden S.K., Chukichev M.V., Vavilov V.S. Diamond of new carbonatecarbon syntheses: Crystal growth in the Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – C system, carbon

isotopy, scanning electron microscope and catahodoluminescence // Diam. Relat. Mater. 1999, № 8. P. 267-272.

- 107. Litvin Yu.A., Spivak A.V. Rapid growth of diamondite at the contact between graphite and carbonate melt: experiments at 7.5-8.5 GPa // Doklady Earth Sciences. 2003. V. 391, № 6. P. 888-891.
- Litvin Yu.A. High-pressure mineralogy of diamond genesis // Advances in high-pressure mineralogy (ed. E. Ohtani). Geol. Soc. of Amer. Spec. Pap. 2007. V. 421. P. 83-103.
- 109. Logvinova A.M., Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Navon O., Sobolev N.V. Microinclusions in fibrous diamonds from Yubileinaya kimberlite pipe (Yakutia) // Ext. Abst. 8th Intern. Kimb. Conf. Victoria, Canada. 2003. CD-ROM. FLA\_0025.
- 110. Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new inghts on diamond formation // Eur. J. Mineral. 2008. V. 20. P. 317-331.
- 111. Mao H. K., Xu J., Bell P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions // J. of Geophys. Res.: Solid Earth. 1986. V. 91. P. 4673-4676.
- 112. Mao W. L., Mao H.-K., Eng. P. J., Trainor T. P., Newville M., Kao C.-c., Heinz D. L., Shu J., Meng Y., and Hemley R. J. Bonding changes in compressed superhard graphite // Science. 2003. V. 302. P. 425-427.
- 113. McDade P., Harris J.W. Syngenetic inclusion bearing diamonds from the Letseng-la-Terai, Lesotho / In: Proc. VII Intern. Kimb. Conf. (eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson). Red Roof Design, Cape Town, 1999. V. 2. P. 557–565.
- 114. Meyer H.O.A., Boyd F.R. Inclusions in diamonds // Carnegie Institute of Washington Year Book. Washington, DC, 1968. V. 66. P. 446-450.
- Meyer H.O.A. Inclusions in diamond // Mantle Xenoliths (ed. P.H. Nixon). Chichester: John Wiley Sons, 1987. P.501-522.
- Navon O, Hutcheon I.O, Rossman G.R., Wasserburg G.L. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // Nature. 1988. V. 335. P. 784-789.
- 117. Navon O., Izraeli E.S., Klein-BenDavid O. Fluid inclusions in diamonds the carbonatitic connection // Ext. Abst. 8th Intern. Kimb. Conf. Victoria, Canada. 2003. CD-ROM. FLA\_0107.
- Oganov A.R., Ono S., Ma Y.M., Glass C.W., Garcia A. Novel high-pressure structures of MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> and their role in Earth's lower mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 2008. V. 273. P. 38–47.

- Ohtani E., Irifune T., Hibberson W.O., Ringwood A.E. Modified split-sphere guide block for practical operation of a multiple-anvil apparatus // High Temp. High Pressur. 1987, № 19. P.523–529.
- 120. Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., and Sobolev N.V. The diamond growth from Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, solvent-catalyst at P = 7 GPa and T= 1700-1750°C // Diam. Relat. Mater. 1999a. V. 8. P. 1118-1124.
- 121. Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation from mantle carbonate-fluids // Nature. 1999b. V.400. P. 417-418.
- 122. Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., and Sobolev N.V. Diamond formation through carbonate-silicate iterations // Amer. Mineral. 2002a. V. 87, P.1009-1013.
- 123. Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // Lithos. 2002b. V.60. P. 145-159.
- 124. Pushcharovsky D. Yu., Pushcharovsky Yu.M. The mineralogy and the origin of deep geospheres: A review // Earth Sci. Rev. 2012. V. 113. P. 94-109.
- Raptis Y. S., Snoke D.W., Syassen K., Roth S., Bernier P., and Zahab A. Raman study of C60/C70 under pressure // High Press. Res.1992. V. 9. P. 41-46.
- 126. Sato H., Akaishi M., and Yamaoka S. Spontaneous nucleation of diamond in the system MgCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-C at 7.7 GPa // Diam. and Relate. Mater. 1999. V. 8. P. 1900-1905.
- Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswanna // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P.761-771.
- 128. Scott Smith B.H., Danchin R.U., Harris J.W., Stracke K.J. Kimberlites near Orroroo, South Australia // Kimberlites I: Kimberlites and related rocks (ed. J.Kornprobst). Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 121-142.
- 129. Shen G., Wang L., Ferry R., Mao H.-K., Hemley R.J. A portable laser heating microscope for high pressure research // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 215 (1). 012191. doi: 10.1088/1742-6596/215/1/012191.
- Shul'zhenko A.A., Get'man A.F. Diamond synthesis // German Patent 2032083. 04 November 1971.
- Shul'zhenko A.A., Get'man A.F. Diamond synthesis // German Patent 2124145. 16 March 1972.
- 132. Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Efimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // Lithos. 1997. V. 39. P. 135–157.

- 133. Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Pal'yanov Yu.N., Khokhryakov A.F., and Sobolev N.V. An experimental demonstration of diamond formation in the dolomite-fluid-carbon systems // Eur. J. of Mineral. 2001a. V. 13. P. 893-900.
- 134. Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M. Diamond and graphite crystallization from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions // Diamond Relat. Mater. 2001b. V. 10. P. 2131-2136.
- Spivak A.V., Litvin Yu.A. Diamond syntheses in multi-component carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties // Diam. Relat. Mater. 2004.
   V. 13. P. 482-487.
- 136. Spivak A.V., Litvin Yu.A., Ovsyannikov S.V., Dubrovinskaia N.A., Dubrovinsky L.S. Stability and breakdown of Ca<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> melt associated with formation of <sup>13</sup>C-diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K // J. Solid State Chem. 2012. V.191. P. 102-106.
- 137. Stachel T., Harris J.W., Brey G.P. and Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // Contrib. to Mineral. and Petrol. 2000. V. 140. P. 16-27.
- 138. Sunagawa I. Morphology of natural and synthetic diamond crystals // Materials Science of the Earth's Interior, Tokyo. 1984. P.303-330.
- Sunagawa I. Morphology of diamonds // Morphology and Phase Equilibrium of minerals, Sophia. 1986. P. 195-207.
- 140. Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R., and Milledge H.J. Synthesis of cubic diamond in the graphite –magnesium carbonate and graphite-K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> systems at high pressure of 9-10 GPa region // J. of Mat. Res. 1996. V. 11. P. 2622-2632.
- Taylor L.A., Anand M. Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle // Chemie der Erde. 2004. V.64. P. 1-74.
- 142. Tomilenko A.A., Palyanov Y.N., Goryainov S.V., Shebanin A.P. Fluid and melt inclusions in diamonds synthesized in carbonate-carbon systems // Terra Nostra. 1999, № 6.
  P. 309-311.
- 143. Tschauner O., Mao H.-K., Hemley R.J. New transformation of CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, № 7. 075701. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.075701.
- 144. Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A., Dele-Dubois M.L. Magnesite-bearing inclusions assemblage in natural diamond // Earth Planet. Sci. Lett. 1996. V. 141. P. 293- 306.
- 145. Wirth R., Kaminsky F., Matsyuk S. and Schreiber A. Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brazil // Earth Planet. Sci. Lett. 2009. V. 286, № 1-2. P. 292-303.

- 146. Yamaoka S., Shaji Kumar M.D., Akaishi M., Kanda H. Reactions between carbon and water under diamond-stable high pressure and high temperature conditions // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 1480 – 1486.
- 147. Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // Mineral. Mag. 2004. V. 68, №1. P. 61-73.
- 148. Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis // Chem. Geol. 2007. V. 240. P.151-162.