

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева

Сибирского отделения Российской академии Наук

На правах рукописи

КАРПОВИЧ Захар Алексеевич

**Нарастание кристаллов алмаза на лонсдейлитсодержащие
фрагменты импактных алмазов Попигайской астроблемы в статических
условиях высоких давлений и температур (экспериментальные данные).**

специальность

25.00.05 – «минералогия, кристаллография»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель

д.г.-м. н. Жимулев Е.И.

Новосибирск 2022

Оглавление

Введение.....	5
Условные обозначения, принятые в работе.....	11
Глава. 1. Литературный обзор.....	12
1.1. Краткая характеристика алмаза и лонсдейлита.....	12
1.1.1. Алмаз.....	12
1.1.2. Лонсдейлит	14
1.2. Генезис алмазов.....	16
1.2.1. Алмазы субконтинентальной литосферной мантии (SCLM).....	16
1.2.2. Сублитосферные алмазы.....	17
1.2.3. Метаморфогенные алмазы.....	18
1.2.4. Импактные алмазы	18
1.2.4.1. Импактные алмазы Попигайской астроблемы.....	18
1.3. Синтез и рост алмаза в системе металл-углерод при высоких P-T параметрах.....	21
1.3.1. Современные аппараты высокого давления.....	21
1.3.2. Синтез искусственных алмазов.....	24
1.3.3. Фазовые диаграммы металл-углеродных и металл-сероуглеродных систем при высоких P-T параметрах	26
1.4. Выводы и постановка задач исследования.....	29
Глава 2. Аппаратура, методика исследования.....	31
2.1. Аппарат высокого давления	31
2.2 Ячейка высокого давления (ЯВД).....	33
2.2.1. Подготовка материалов для изготовления ячейки.....	33
2.2.2. Схема сборки ячейки высокого давления (ЯВД).....	35
2.2.3. Схемы сборки исследовательских ампул	36
2.3 Измерение и контроль давления и температуры.....	40
2.3.1 Контроль давления.....	40
2.3.2 Контроль температуры.....	40
2.4. Методика проведения экспериментов.....	41

2.5 Исходные вещества.....	42
2.6 Методы исследования.....	42
2.6.1 Оптическая микроскопия.....	42
2.6.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	42
2.6.3 Рентгеноструктурный и XRD методы исследования.....	43
2.6.4 ИК-спектроскопия.....	43
2.6.5 КР-спектроскопия.....	44
2.7. Исходные кристаллы импактного алмаза Попигайской астроблемы (затравочные кристаллы).....	44
2.7.1. Затравочные кристаллы импактного алмаза Попигайской астроблемы 1 типа.....	45
2.7.2. Затравочные кристаллы импактного алмаза Попигайской астроблемы 2 типа.....	59
Глава 3. Кристаллизация алмаза в системе Fe-C-S (содержание серы 1 мас.% по отношению к железу).....	64
3.1. Металл-сера-углеродные системы в природных объектах и эксперименте.....	64
3.2. Эксперименты по росту кристаллов алмаза в системе Fe-C-S с концентрацией серы 1 мас. % по отношению к железу.....	66
3.3. Комплексное изучение азотных центров в выращенных кристаллах алмазах.....	70
3.3.1. Исследование синтезированных кристаллов алмаза методом ИК-спектроскопии.....	70
3.3.2 Исследование синтезированных кристаллов алмаза методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС).....	72
3.3.3. Спектры поглощения синтезированных кристаллов алмаза в ультрафиолетовом (УФ), видимом и инфракрасном (ИК) диапазоне... 	74
3.3.4. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) синтезированных кристаллов алмаза.....	77
3.4. Обсуждение и основные выводы.....	79

Глава 4. Зоны регенерации на кристаллах импактного алмаза Попигайской астроблемы в контакте с металлическим Fe-Ni расплавом	
.....	85
4.1. Зоны регенерации на кристаллах импактного алмаза 1 типа.....	85
4.2. Особенности процесса регенерации кристаллов импактного алмаза в Fe-Ni расплаве.....	97
Глава 5. Результаты исследования нарастания кристаллов кубического алмаза на паракристаллы импактного алмаза.....	102
5.1. Нарастание кристаллов кубического алмаза на затравочные кристаллы импактного алмаза 1 и 2 типов.	103
5.2. Нарастание разноориентированных кристаллов кубического алмаза на затравки импактного алмаза 2 типа.	111
5.3. Двойникование нарастающих кристаллов алмаза на затравки импактных алмазов.....	117
5.4. Сопоставление экспериментальных данных с природными наблюдениями импактных алмазов Попигайской астроблемы	120
5.5. Выводы.....	123
Заключение.....	126
Список литературы.....	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Общепризнано, что образование лонсдейлитсодержащих импактных алмазов происходило в ходе катастрофического явления – масштабного взрыва на поверхности Земли в результате падения крупного метеорита.

Изучение импактных алмазов Попигайской астроблемы проводили многие исследователи [Сохор, Футергендлер, 1974; Налетов и др., 1985; Вальтер и др., 1992; Квасница и др., 1999; Denisov et al., 2011; Masaitis, 2013; Afanasiev et al., 2019, Афанасьев и др., 2019]. Были изучены многие особенности этих алмазов, включая макро- и микроморфологию, внутреннее строение, изотопный состав, а также геохимические и петрологические особенности вмещающих пород, геологическое строение астроблемы. Но, несмотря на многолетние и всесторонние исследования импактных алмазов из Попигайской астроблемы, остается ряд вопросов.

Что такое лонсдейлит: самостоятельная фаза, как предполагали [Bundy, Kasper, 1967], или дефект структуры кубического алмаза? Может ли кубический алмаз в условиях статических давлений нарастать на лонсдейлитсодержащие импактные алмазы и как это отражается на морфологии растущих кристаллов? Обнаруженные мелкокристаллические и нанокристаллические кубические алмазы в астроблемах [Kvasnytsya et al., 2016], в том числе на паракристаллах импактных алмазов, так же представляют интерес для экспериментального моделирования.

Наконец, изучение кристаллизации искусственных алмазов на импактных алмазах огромного Попигайского месторождения важно для практических целей (проектирование и изготовление алмазного инструмента).

Объектом исследования являются импактные лонсдейлитсодержащие алмазы Попигайской астроблемы.

Цель работы и задачи исследования

Цель – изучение взаимоотношений лонсдейлитсодержащих импактных алмазов Попигайской астроблемы с кубическим алмазом на основе экспериментального моделирования особенностей нарастания кристаллов алмаза на лонсдейлитсодержащие фрагменты в статических условиях высоких давлений и температур.

Задачи:

1. Разработать методику экспериментальных исследований для наращивания кристаллов алмаза на импактные кристаллы в системах на основе расплава железа и провести опыты по росту кристаллов алмаза в системе Fe-C с добавлением серы.
2. Провести эксперименты по наращиванию кристаллов алмаза на импактные алмазы разных типов при высоких P-T параметрах.
3. Исследовать полученные образцы после опытов методами оптической и электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, фотолюминесценции и рентгенофазового анализа.
4. Определить особенности нарастания кристаллов кубической фазы (алмаза) на паракристаллы импактных лонсдейлитсодержащих алмазов Попигайской астроблемы разных типов.
5. Оценить влияние содержания лонсдейлитового компонента на рост кристаллов алмаза.
6. Провести сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными по природным импактным алмазам Попигайской астроблемы.

Фактический материал и личный вклад автора

Работа основана на результатах экспериментальных исследований, проведенных в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук в период с 2018 по 2022 годы. Автором самостоятельно

выполнен литературный анализ. Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате типа разрезная сфера «БАРС» при давлении 5.5-6 ГПа, температуре 1450°C в системах: Fe-Ni-C (на затравках импактных лонсдейлитсодержащих алмазах Попигайской астроблемы) и Fe-S-C (синтез и рост кристаллов малоазотных алмазов). Автор принимал личное участие в экспериментах, включая сборку реакционных ячеек, проведение опытов и исследование полученных образцов. Проведено более 50 экспериментов при высоких давлениях и температурах. В работе применялся комплексный подход к исследованию полученных образцов. Автором были лично изучены как природные образцы, так и экспериментальные образцы, полученные в опытах при высоких P-T параметрах. Использовались методы ИК-спектроскопии и КР-спектроскопии, XRD, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) MIRA LMU, оптической микроскопии.

Основные защищаемые положения

1. Введение серы в систему Fe-C в количестве 1 мас.% не увеличивает P-T параметры роста кристаллов алмаза, но существенно снижает концентрацию примесного азота. Алмазы растут в виде прозрачных, почти бесцветных кристаллов с содержанием примесного азота в диапазоне 20-40 ppm. Азот в алмазах находится, в основном, в азотно-вакансионных комплексах в разных состояниях заряда (NV^0 , NV^-) и, в меньшей степени, в A и H3 центрах.
2. При 5.5 ГПа и 1450°C в системе Fe-Ni-C на импактные лонсдейлитсодержащие паракристаллы алмаза происходит нарастание кубической алмазной фазы. Рост лонсдейлита не имеет места. Соотношение лонсдейлит/алмаз в затравочных паракристаллах сохраняется неизменным.
3. В системе Fe-Ni-C при 5.5 ГПа и 1450°C ориентация нарастающих микрокристаллов кубической алмазной фазы зависит от содержания лонсдейлита в исходных импактных паракристаллах: при 0-25 мол.%

формируются параллельные и субпараллельные индивиды, при 45-55 мол.% – разноориентированные микрокристаллы новообразованной кубической фазы алмаза. Образование сростка субпараллельных микрокристаллов алмаза соответствует подобным образованиям на природных импактных алмазах Попигайской астроблемы с малым содержанием лонсдейлита.

Научная новизна

Впервые проведены эксперименты при высоких P-T параметрах по наращиванию кристаллов алмаза на импактные лонсдейлитсодержащие алмазы Попигайской астроблемы. Детально изучено взаимодействие подложки импактного алмаза с новообразованными кристаллами алмаза и показано зональное строение перехода между ними.

На импактных алмазах в системе Fe-Ni-C при 5.5 ГПа и 1450 °C нарастают субиндивиды кубической алмазной фазы, формирующие сросток кристаллов, причем на алмазах типа 1 субиндивиды находятся в одной ориентировке, а алмазах типа 2 – субиндивиды разориентированы: установлено, что нарастание кристаллов кубического алмаза на фрагменты импактных лонсдейлитсодержащих алмазов происходит одновременно из разных центров зародышеобразования с образованием незакономерных сростков.

Показано, что в системе Fe-S-C в присутствии серы в количестве 1 мас.% от массы металла происходит существенное уменьшение содержания азота в кристаллизующихся алмазах.

Сделаны выводы, которые позволяют конкретизировать представления об эволюции импактных алмазов.

Практическая значимость

Импактные лонсдейлитсодержащие алмазы Попигайской астроблемы представляют большой практический интерес, поскольку в данном месторождении содержатся огромные запасы алмазов с необычными механическими свойствами: высокой твердостью, устойчивостью на

истирание, износостойкостью и другими эксплуатационными свойствами, превосходящими в этом отношении искусственные и природные алмазы. Изучение взаимодействия искусственного алмаза и металл-углеродных сплавов с импактными алмазами важно для выяснения возможности использования их уникальных механических свойств и разработки различных видов алмазного инструмента.

Апробация результатов исследования

Основные результаты и положения работы обсуждались на Российских и международных конференциях и семинарах: Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2020 (Москва); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2021 (Москва); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2022 (Москва); VI Международной Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» 2018 (Барнаул); VII Международной Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» 2019 (Барнаул); VIII Международной Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» 2020 (Барнаул).

Публикации

По материалам диссертации за 2018-2022 годы опубликовано 13 научных работ. Материалы диссертации опубликованы в 6 статьях, входящих в перечень ВАК, из них 3 статьи опубликованы в научных изданиях, индексируемых в Scopus, WoS. Получен 1 патент РФ.

Соответствие результатов работы научным специальностям

Результаты работы соответствуют пунктам: 1 (состояния минерального вещества в различных термодинамических и геодинамических условиях), 2 (минералогия земной коры и мантии Земли, ее поверхности и дна океанов) и 11 (экспериментальная минералогия) паспорта специальности 25.00.05.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения общим объемом 152 страницы. В ней содержится 72 рисунка, 9 таблиц. Список литературы включает 230 наименований.

Благодарности

Работа выполнена в лаборатории экспериментальной петрологии (№ 449) ИГМ СО РАН под руководством д.г.-м.н. Е.И. Жимулева, которому автор выражает глубокую признательность. За плодотворное сотрудничество и содействие в проведении исследований диссертант благодарен заведующему лабораторией д.г.-м.н. А.И. Чепурову и сотрудникам лаборатории д.г.-м.н. В.М. Сонину, д.г.-м.н. А.А. Чепурову, д.г.-м.н. А.И. Туркину, к.г.- м.н. Ю.В. Бабичу, а также В.Г. Дорошкевичу, А.Н. Терещенко, Н.Н. Стасевич, А.С. Загайнову. Неоценимый вклад в работу внесли к.ф.-м.н. С.В. Горяйнов и д.ф.-м.н. С.А. Громилов. За ценные замечания автор признателен академику РАН, д.г.-м.н. Н.П. Похиленко, д.г.-м.н. В.П. Афанасьеву, д.г.-м.н. А.П. Елисееву, д.г.-м.н. А.А. Томиленко, к.г.-м.н. Н.С. Тычкову.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта: Минобрнауки РФ № 075-15-2020-781; и в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН.

Условные обозначения, принятые в работе.

fO_2 – фугитивность кислорода;

системы: Fe-C – железо-углерод, Fe-Ni-C – железо-никель-углерод, Fe-Co-C – железо-кобальт-углерод, Fe-C – железо-углерод, Fe-S – железо-сера, Fe-C-S – железо-углерод-сера, Fe-Ni-C-S – железо-никель-углерод-сера;

термины: алмаз, кубический алмаз – кубическая фаза углерода с алмазной структурой (КФА), лонсдейлит – гексагональная фаза углерода (ГФУ), лонсдейлитсодержащие алмазы – алмаз-лонсдейлитовые агрегаты (АЛА);

ячейка высокого давления (ЯВД); метод синтеза и роста алмаза при высоких давлениях и температурах (НРНТ).

Глава. 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Краткая характеристика алмаза и лонсдейлита.

1.1.1. Алмаз

Алмаз отличается экстремально высокими атомной плотностью, химической, механической и радиационной стойкостью, теплопроводностью. Алмаз прозрачен в широком спектральном диапазоне от УФ до дальнего ИК-спектра (ТГц) и изделия из него способны работать в агрессивных средах, при высоких температурах и давлениях, в сильных радиационных полях. Все это позволяет использовать алмаз материалом для различных электронных и оптических приборов, детекторов ионизирующих излучений [Field, 1992]. Структура алмаза полностью состоит из углерода, что делает его в первом приближении минералом с очень простым химическим составом. Несмотря на простой химический состав идеального кристалла алмаза, реальные алмазы обычно содержат элементы-примеси, прочно занимающие позиции в кристаллической решетке. Основной примесью, которая присутствует практически во всех природных алмазах, является азот. Присутствие азота в алмазах легло в основу классификации природных кристаллов на два типа: к I типу относятся так называемые азотные алмазы с содержанием азота, как правило, более 100 ppm. Алмазы II типа, так называемые безазотные или малоазотные алмазы, более редкие в природе, содержат относительно небольшое (менее 20 ppm) количество этой примеси. Среди алмазов II типа наибольший интерес представляют крайне редко встречающиеся алмазы, содержащие атомы бора в виде структурной примеси (тип IIb) [Орлов, 1984]. Алмазы этого типа обладают голубым цветом и обладают полупроводниковыми свойствами.

Изучение азотных дефектов в алмазе позволило выявить их основные формы, начиная от С-центров (одиночный атом азота) – самой простой формы вхождения азота в структуру алмаза, до сложных азотсодержащих комплексов: А, В1, Н3 и многих других [Kaiser, Bond, 1959; Boyd et al., 1995; Zaitsev, 2001; Collins, 2003]. Развитие технологий синтеза алмаза позволило

значительным образом управлять процессом роста кристаллов алмаза, что позволяет добиваться контролируемых концентраций примесных дефектов для практических целей, например, создание алмазного лазера на базе NV-дефекта [Savvin et al., 2021]. Кроме того, одним из методов для исследования поведения примесных дефектов в алмазе является отжиг при высоких давлениях и температурах (НРНТ). Накопленный к настоящему времени опыт показывает, что постростовой НРНТ отжиг стимулирует диффузию некоторых дефектов, их агрегирование и перестройку; то есть отжиг является эффективным средством влияния на состояние дефектов в алмазах, изменения свойств алмазов и в ряде случаев значительно их улучшения (для определенных применений) [Dobrinets et al., 2013]. В последнее десятилетие в квантовой оптике основной интерес для изучения представляют комплексы азот-вакансия NV, и в последнее время ведутся работы на центрах с участием Si [D'Haenens-Johansson et al., 2011] и Ge [Palyanov et al., 2015; Iwasaki et al., 2015; Nadolinny et al., 2016; Palyanov et al., 2016; Komarovskikh et al., 2018].

Многолетние исследования показали, что в алмазах могут присутствовать также атомы переходных металлов, такие как Ni, Co, Ti, Fe. Эти элементы обычно используются в качестве катализаторов при выращивании синтетических алмазов и широко распространены в природе. Показано, что при росте алмаза крупный ион Ni может занимать различные позиции в решетке алмаза, в том числе замещающую, междуузельную, и, в большинстве случаев, позицию дивакансии (двойной полувакансии). Отжиг при температурах выше 1500°C стимулирует миграцию атомов азота с образованием различных азот-никель-вакансионных комплексов. Общее количество точечных дефектов с участием никеля составляет многие десятки, некоторые из этих дефектов оказались оптически активными [Yelisseyev, Kanda, 2007; Yelisseyev et al., 2002a, b]. Позднее, некоторые центры с участием Ti были идентифицированы Надолинным с коллегами при использовании ЭПР [Nadolinny et al., 2010].

Алмаз характеризуется высоким показателем светопреломления. Это свойство находит широкое применение в ювелирной промышленности. Показатель преломления (от 2.417 до 2.421) и сильная дисперсия обуславливают яркий блеск и разноцветное переливание огранённых ювелирных алмазов – бриллиантов. Одним из важных свойств алмазов является люминесценция.

Под действием солнечного света и особенно катодных, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей алмазы начинают светиться различными цветами. При своей плотности 3.5 г/см^3 алмаз имеет самую большую твердость как среди природных, так и среди искусственных материалов, его твердость равна 10 по шкале Мооса [Орлов, 1984]. Однако при такой большой твердости алмаз остается достаточно хрупким материалом и легко скалывается. Кристаллы алмаза являются диэлектриками. Кроме того, кристаллы алмаза обладает отличными свойствами теплопроводности. Теплопроводность алмаза является самой большой среди известных твердых тел и составляет порядка $0.9\text{-}2.3 \text{ кВт/(м}^*\text{К)}$. Стоит отметить, что в паре трения алмаз-металл этот материал имеет низкий показатель трения на воздухе. Высокая твердость обуславливает превосходную износостойкость алмаза на истирание. Для кристаллов алмаза также характерны самый высокий (в сравнении с другими известными материалами) модуль упругости и самый низкий коэффициент сжатия. Алмаз имеет высокую температуру плавления и при нормальных условиях начинает окисляться только при температурах $820\text{-}860^\circ\text{C}$ [Thermal conductivity., 1993; Schuman et.al., 2009].

1.1.2. Лонсдейлит

Лонсдейлит – гексагональная полиморфная модификация алмаза с 2H-структурой (пространственная группа $R6_3/mmc$). Лонсдейлит как и алмаз имеет координационное число 4, одинаковые валентные углы, которые равны $109^\circ 28' 16''$. Если элементарная ячейка алмаза содержит восемь атомов

углерода, то лонсдейлита – 4, причем решетки алмаза и лонсдейлита отличаются способом упаковки. В структурном отношении по способу соединения атомов углерода лонсдейлит – это тот же алмаз, но для лонсдейлита характерна двухслойная упаковка типа (...*ABAB*...), где каждый последующий тетраэдрический слой повернут на 60° по отношению к предыдущему. Параметры решётки лонсдейлита: $a = 0,251$ нм и $b = 0,417$ нм. Расчетная плотность лонсдейлита составляет 3.51 г/см³. Полагают [Pan et.al., 2009], что лонсдейлит в определенных направлениях имеет твердость более высокую, чем алмаз.

Лонсдейлит метастабилен и не имеет собственной области на фазовой диаграмме углерода, хотя область на РТ-диаграмме углерода вблизи 18 ГПа и 1400 К была отнесена к лонсдейлиту [Bundy, Kasper, 1967; Erskine, Nellis, 1991]. В природе лонсдейлит впервые был обнаружен в 1967 году в метеоритном кратере Барринджера (Canyon Diablo, Аризона, США). Впервые экспериментально лонсдейлит был синтезирован в условиях статического давления более 12 ГПа и температуре выше 1300К в 1966 году в компании General Electric [Bundy, Kasper, 1967]. Позднее лонсдейлит в ассоциации с алмазом получали в различных условиях. Например, лонсдейлит мог быть получен под давлением 5.5-12 ГПа при деформации сдвига и температуре 1070-1600К [Denisov et al., 2011]. Описывают наносекундное образование алмаза и лонсдейлита при шоковом сжатии графита при давлении от 19 до 228 ГПа [Erskine, Nellis, 1991; Kraus et al., 2016]. Лонсдейлит присутствует в смеси с кубической фазой и в детонационных алмазах.

Важно отметить, что лонсдейлит не встречается в виде самостоятельной фазы, а только в сростках с алмазом. Лонсдейлит в ассоциации с алмазом обычно диагностируют электронно- и рентгенодифракционными методами [Шумилова и др., 2011], а также методом КР-спектроскопии [Goryainov et.al., 2014].

На диффрактограммах алмаза с примесью лонсдейлита наблюдается интенсивная диффузная полоса с перегибом (дополнительным максимумом)

на малоугловом крыле. Этот перегиб рассматривают как уширенный и смещенный в область больших углов 2θ пик отражения от (100) в лонсдейлите. Его используют для количественной оценки примеси лонсдейлита в алмазе. В КР-спектрах лонсдейлитсодержащих импактных алмазах регистрируется только линия алмаза при $1330-1332\text{ см}^{-1}$, но со значительным уширением [Решетняк, Езерский, 1990].

1.2. Генезис алмазов

Современные накопленные знания об изотопном составе алмаза, его макро- и микроморфологии, а также парагенезисе и составе включений в алмазе, позволяют исследователям выделять следующие основные по генезису типы алмазов [Gurney et al., 2010].

1.2.1. Алмазы субконтинентальной литосферной мантии (SCLM)

Наиболее распространенными являются алмазы, образовавшиеся в субконтинентальной литосферной мантии (SCLM). К ним относятся почти все макроалмазы – примерно 99%. На основании минеральных включений и их парагенезисов выделены два основных типа алмаза: перидотитовый (Р-тип) и эклогитовый (Е-тип) [Соболев, 1974, 1983; Meyer, 1987; Harris, 1992]. Выделяют так же алмазы пироксенитовой и вебстеритовой ассоциации, но они имеют меньшую распространенность. Перидотитовый (Р-тип) характеризуется прото- и сингенетическими включениями следующих минералов: форстерит, энстатит, диопсид, Cr-пироп, Cr-шпинель, Mg-ильменит, хромит, сульфиды, циркон. Эклогитовый (Е-тип): омфациит, пироп-альмандин, дистен, санидин, коэсит, рутил, корунд, ильменит, хромит, сульфиды [Соболев, 1974; Meyer, 1987]. Известны кристаллы алмаза с включениями как ультраосновной, так и эклогитовой ассоциации – совмещенного парагенезиса [Hall, Smith, 1984; Otter, Gurney, 1986; Moore, Gurney 1986; Jaques et al., 1989; Sobolev et al., 1989]. Считается, что образование алмазов в субконтинентальной литосферной мантии происходило на глубинах 150-250 км и температурах $900-1400^{\circ}\text{C}$ [Boyd,

Finnerty, 1980; Stachel and Harris, 1997; Gurney et al., 2010]. В зависимости от ассоциации, предполагаются следующие температуры образования алмазов: <1200 °С для эклогитовых алмазов [Stachel et al., 2005]; около 1250-1400 °С для перидотитовых алмазов [Pokhilenko et al., 2004]; >1400°С для алмазов, имеющих связь с поднимающимся мантийным плюмом, [Davies et al., 2004; Bulanova et al., 2010].

1.2.2. Сублитосферные алмазы

Появившиеся в последнее время данные свидетельствуют о генезисе алмазов на больших глубинах: от астеносферы (250-410 км) до нижней мантии (>670 км). Ассоциация фаз (Mg,Fe)SiO₃ и ферропериклаза (Mg,Fe)O обнаружена в алмазе из трубки Коффифонтейн [Scott-Smith, Skinner, 1984]. Оливин, основной минерал мантии, переходит в высокобарическую модификацию – вадслеит при давлениях 12-16 ГПа, а при 18-22 ГПа в рингвудит, который, в свою очередь, при давлениях выше 24 ГПа распадается на ферропериклаз и фазу (MgFe)SiO₃ со структурой перовскита [Ringwood and Irifune, 1988; Chudinovskikh and Boehler, 2001]. Составы мэйджоритовых гранатов из включений в алмазах трубки Монастери (Южная Африка) указывают на глубину образования от 250 до 400 километров [Moore and Gurney 1985; Moore and Gurney, 1989; Moore et al., 1991]. Алмазы с включениями ультраглубинных ассоциаций минералов обнаружены более чем в десятке месторождений: в Канаде (кратон Слейв) [Похиленко и др., 2001], Бразилии [Harte et al., 1999; Hutchison et al., 1999; Hutchison et al., 2001; Kaminsky et al., 2001], Западной Африке [Stachel et al., 2000; Stachel et al., 2002], Южной Африке (кратон Каапвааль) [Deines et al., 1991; McDade and Harris, 1999], Австралии [Tappert et al., 2009], на Сибирской платформе [Sobolev et al., 2004; Шацкий и др., 2010].

Сублитосферные алмазы разделяют на ультрамафический (metaperidotitic) и базальтовый (metabasic) типы [Harte 2010, Shirey et al., 2013]. Ультрамафический тип характеризуется высоко магнезиальными

фазами высокого давления: бриджманит, Mg-перовскит, рингвудит, вадслеит, ферропериклаз, мейджорит, высокобарической тетрагональной фазой алмадин-пиропового состава (ТАРР) [Harris et al., 1997; Harte et al., 1999]. Алмазы базитового (metabasic) типа имеют включения, обогащенные базитовыми компонентами, такими как Ca, Al, Si, Ti: мейджоритовый гранат, Ca-Si-Ti-перовскит, Ca-Si-перовскит, мервинит, Ca-Al-Силикат (CAS) [Zedgenizov et al., 2014].

1.2.3. Метаморфогенные алмазы

Алмазы сверхвысоких давлений метаморфических комплексов [Sobolev and Shatsky, 1990; Xu et al., 1992; Dobrzhinetskaya et al., 1995; Parkinson et al., 1998; Massonne, 1999; Mposkos and Kostopoulos, 2001; Yang et al., 2003]. Как правило, они представлены микроалмазами размером менее 1 мм и являются включениями в таких минералах, как циркон и гранат.

1.2.4. Импактные алмазы

В настоящее время импактные алмазы обнаружены в разных астроблемах: Карская и Усть-Карская, Пучеж-Катунская (Россия), Западная, Терновская, Ильинецкая, Оболонская (Украина), Рис (Германия), Садбери (Канада), Лаппаярви (Финляндия) и др. [Grieve, 2005], но наиболее изученной, в том числе относительно присутствующих алмазов, является Попигайская астроблема, находящаяся в Восточной Сибири в Российской Федерации [Вишневский и др., 1997; Масайтис и др., 1998; Масайтис, 1999; Квасница и др., 1999].

1.2.4.1. Импактные алмазы Попигайской астроблемы

Попигайская астроблема образовалась примерно 35 миллионов лет назад в результате падения огромного небесного тела – астероида, размером до 10 км в диаметре. Образовавшийся кратер, расположенный на севере Сибири, (частично в Красноярском крае, частично – в Якутии), простирается

на расстояние до 100 километров и глубину до 200 метров. Одним из результатов падения данного астероида явился феномен образования алмазов.

При падении метеорита в районе его кратера на короткое время возникли высокие давления и температуры, которые вызвали прямой переход графита в алмаз [Hough et al., 1995; Koeberl et al., 1997; Масайтис, 1999; Граханов, 2001; Shirey et al., 2013]. Поэтому, импактные алмазы являются параморфозами по графиту, содержащемуся в породах мишени – графитсодержащих гнейсах [Шафрановский, 1985; Квасница и др., 1999]. Импактные алмазы Попигайской астроблемы разделяют на аутигенные, находящиеся в ударно-метаморфизованных графитсодержащих гнейсах, и аллотигенные, находящиеся в переплавленных породах мишени: тагамитах и зювитах [Масайтис и др., 1998].

Особенности строения природных импактных алмазов Попигайской астроблемы на основании многочисленных исследований свидетельствуют об очень коротком времени их образования, а именно от долей до нескольких секунд. Учитывая эффект сжатия, в качестве механизма превращения графита в алмаз используют представление о мартенситном (бездиффузионном) фазовом переходе. Предусматривается перестройка кристаллической решетки графита путем перемещения атомов без разрыва химических связей. Предполагают два основных механизма процесса: а) вследствие гофрировки графеновых слоев и б) их продольного изгиба. Необходимые для фазового перехода sp^3 -гибридизированные химические связи возникают вследствие сближения графеновых слоев под давлением.

Размеры импактных алмазов обычно составляют от микронов до нескольких миллиметров, хотя могут достигать и 1 см, например, в Попигайском месторождении [Koeberl et al., 1997; Shirey et al., 2013]. Одной из характеристик импактных алмазов является присутствие в породе лонсдейлита – гексагональной sp^3 - модификации углерода [Hazen et al., 2013] и графита (как первичного, так и новообразованного). Лонсдейлит вместе с

графитом присутствует в основном в темноокрашенных алмазах (от различных оттенков серого до черного цвета) в разном количестве (от нескольких до десятков процентов), но как самостоятельная фаза он не обнаружен [Вальтер и др., 1990; Масайтис и др., 1998; Ohfuji et al., 2015; Yelisseyev et al., 2020].

Можно обобщить известные данные. Алмазная минерализация ударнометаморфического типа в импактитах Попигайского метеоритного кратера обусловлена переходом в твердой фазе присутствовавшего в породах графита при шоковых давлениях, возникших при ударе космического тела. При этом переход графита в импактный алмаз происходил практически мгновенно за счет хорошо окристаллизованного графита. Морфология зерен импактных алмазов является унаследованной от формы зерен замещаемого графита, то есть представляет собой параморфозы. В импактных структурах преобладают мелкие по размерам полифазные образования, состоящие из графита, алмаза и близкой к нему гексагональной модификации углерода – лонсдейлита. В параморфозах отмечают слоистость, унаследованную от исходных зерен графита [Афанасьев и др., 2019].

Полагают, что в тагамитах Попигайской астроблемы импактные алмазы образовались одновременно с плавлением породы (архейские гнейсы) и алмазы достаточно долго отжигались по мере охлаждения расплава [Афанасьев и др., 2019]. Это привело к агрегированию структурной примеси азота в форме N3V.

Важно отметить, что по своим спектроскопическим свойствам импактные алмазы Попигайской астроблемы практически совпадают с якутитами, что указывает о тождественности мартенситного механизма образования якутитов [Васильев и др., 2013].

В отличие от генезиса кимберлитовых и метаморфогенных алмазных месторождений постгенетическая эволюция импактных алмазов происходила в условиях высоких температур, но при давлении, близком к нормальному вследствие быстрой разгрузки пород мишени. Тем не менее, в научной

литературе отсутствуют оценки влияния процессов растворения, окисления или поверхностной графитизации на алмазоносность импактитов в астроблемах, хотя и предполагается существенное значение этих процессов [например, Вальтер и др., 1992; Вишнеvский и др., 1997].

Интерес к импактным алмазам Попигайской астроблемы обусловлен их высокими термостойкостью и твердостью, с одной стороны, и огромными запасами многократно превышающими разведанные мировые запасы алмазов в кимберлитовых месторождениях [Масайтис, 2013; Похиленко, 2015; Самсонов, Крюков, 2018].

1.3. Синтез и рост алмаза в системе металл-углерод при высоких P-T параметрах

В далеком 1939 году талантливый советский ученый О.И. Лейпунский сформулировал условия образования алмаза [Лейпунский, 1939; Пепекин, 2010]. Для успешного синтеза и роста искусственного алмаза необходимо три основных условия: высокие температура и давление, и среда кристаллизации. О.И. Лейпунский предложил железо в качестве такой среды. В 1939 г. уровень достигнутого давления составлял ~ 30 кбар, что было ниже давления, необходимого для синтеза и роста алмаза. Построенная в последствие технология роста алмаза при высоких P-T параметрах основана именно на расчетах из его исследования.

1.3.1. Современные аппараты высокого давления

Для достижения высоких P-T параметров, необходимых для изучения процессов роста алмаза, используется два типа оборудования: аппараты высокого давления и ячейка с алмазными наковальнями [Ito, 2007; Bassett, 2009].

Первый аппарат высокого давления, способный давать параметры необходимые для синтеза и роста алмаза был разработан Н. Tracy Hall [Hall,

1962]. Он представлял собой аппарат с несколькими тетраэдрическими наковальнями, который мог работать при давлении до 10 ГПа и температуре до 3000°C. С тех пор аппаратура получила значительное развитие и сейчас оборудование может достигать давления близкого к 100 ГПа при высоких температурах.

К достоинствам аппарата можно отнести большой полезный объем, а также равномерное распределение температурного поля. Однако данный аппарат имеет весьма высокую стоимость, а также имеет ряд недостатков контроля температуры и температурного градиента [Hall, 1958,1967; Barnett and Hall, 1964; Lloyd et al., 1959; Zeitlin 1965; Stishov and Popova 1961; Vereshchagin, 1961].

Совершенствование конструкций привело к появлению многопуансонных аппаратов [Platen, 1962]. Принцип его работы выглядит следующим образом: давление создается при движении пуансонов под действием внешней силы к их общему центру, в результате чего происходит всестороннее сжатие рабочей ячейки. Преимуществами многопуансонных аппаратов являются возможность сжатия рабочей ячейки по трем осям координат.

Рабочий объем имеет изометричную форму, что позволяет температурному полю распределяться равномерно. Кроме того, конструкция аппаратов, как правило, имеет большой полезный объем. К недостаткам можно отнести сложность сборки-разборки аппаратов и ограниченный ход пуансонов [Platen, 1962; Kawai 1966; Kawai and Endo 1970; Kawai et al., 1970].

В свою очередь данные многопуансонные аппараты имеют различия в конструкции, что влияет на режимы и особенности проведения синтеза, а также на условия эксплуатации оборудования. Так, одноступенчатые шестипуансонные аппараты имеют достоинство в виде малого количества пуансонов и простоты конструкции рабочей ячейки, однако основным недостатком таких аппаратов является трудность центровки пуансонов в

процессе создания высокого давления [Ito and Yamada 1982; Ito and E. Takahashi 1987; Malinovsky et al., 1989; Pal'yanov et al., 1990].

Данный недостаток был устранен изобретателями одноступенчатых восьмипуансонных аппаратов, которые были созданы с целью уменьшения градиента давления. Разработанная конструкция обеспечивает автоматическую центровку пуансонов и синхронность их движения. Помимо этого, такие аппараты позволили развивать большое давление. Недостатком такого оборудования стала сложность в эксплуатации. Для работы требуется громоздкое оборудование высокого давления, создающее гидростатическую среду [Shatskiy et al., 2011; Ohtani et al., 1987; Hall 1960; Epain et al., 1967; Kumazawa, 1971].

Наиболее доступным и компактным оборудованием для исследования вещества, непосредственно находящегося при заданных температуре и давлении, является ячейка с алмазными наковальнями. Конструкция такой ячейки предполагает наличие двух кристаллов алмаза конической формы, передающих сжимающее усилие на рабочие площадки диаметром менее миллиметра. Благодаря исключительной твёрдости алмаза могут быть достигнуты давления до нескольких миллионов атмосфер, а прозрачность алмазов в широкой области спектра позволяет при этом изучать образец с помощью целого ряда методов. С учётом современных способов нагрева образца метод алмазных ячеек не имеет аналогов по доступному диапазону температур и давлений. До 1970-х годов, однако, ячейка с алмазными наковальнями не получила широкого распространения в экспериментах по высоким давлениям. Основной причиной этого было отсутствие метода быстрой и точной оценки давления, создаваемого в ячейке. Существующие на тот момент методы были либо неточны, либо слишком трудоёмки. Выход был найден в 1971 году, когда Richard Forman с коллегами предложили использовать смещение линий в спектре люминесценции рубина для оценки давления в ячейке. Появление этого простого и экспрессного способа способствовало быстрому распространению и развитию метода алмазной

ячейки [Forman et al., 1972]. Однако проблема точного определения P-T параметров все еще сохраняются, что является существенным недостатком метода. Сравнительные данные, полученные на многопуансонных аппаратах и наковальнях могут различаться на 100-200°C по температуре [Rohrbach et al., 2014], также различаются и показания давления в системе. Помимо описанного недостатка данный метод подразумевает малый объем исследуемого вещества.

1.3.2. Синтез искусственных алмазов

История технологии получения синтетического алмаза берет свое начало с 1953 года. Именно в этом году шведской компанией ASEA был получен первый синтетический алмаз. Чуть позже компания General Electric, которая базируется в США, также успешно осуществила синтез алмаза, а уже в 1960 году синтетический алмаз был получен в СССР.

Основными методами синтеза искусственных алмазов на сегодняшний день являются технологии синтеза при высоких давлениях и температурах (high pressure - high temperature – HPHT) в расплаве металлов, включая метод температурного градиента (MTG), и синтез из газовой фазы (CVD).

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) – это метод получения алмазов при осаждении углерода на затравку из водород-углеродной газовой смеси.

Поскольку данная работа посвящена отработке технологии роста алмаза методом MTG, основное внимание будет уделено именно ему. На сегодняшний день MTG является одним из наиболее эффективных методов роста крупных кристаллов алмаза [Strong, Wentorf, 1991]. Он основан на принципе температурного градиента: в горячей зоне ростового объема находится источник углерода, в центре – слой расплава металла-катализатора, посредством которого атомы углерода переносятся на затравочный кристалл алмаза, размещенный в более холодной части

ростового объема [Strong, Wentorf, 1991; Sumiya, Satoh, 1996; Sumiya et al., 1997, 2002; Pal'yanov et al., 1998; Burns et al., 1999; Demina et al., 2009; Lin et al., 2011; Khokhryakov et al., 2011; Fernandez-Lorenzo et al., 2012; Li et al., 2012; Lysakovskiy et al., 2018]. Использование данного метода позволяет выращивать алмазы типа Ib весом в десятки карат [Burns et al., 1999].

Для получения кристаллов алмаза типа IIa в систему металл-катализатор – углерод вводят специальные поглотители азота – геттеры. В роли геттера обычно выступают Al, Ti, Zr, Hf [Strong, Wentorf, 1991; Sumiya, Satoh, 1996]. Обычно применяют следующие комбинации: Co-Ti-C [Burns et al., 1999]; Fe-Co-Ti-C [Sumiya, Satoh, 1996; Sumiya et al., 1997; 2002], Fe-Al-C [Burns et al., 1999; Turkevich et al., 2002] и Fe-Mn-Al-C [Liu et al., 2007]. Отмечены попытки применения других веществ в качестве геттеров, таких как Zr, Hf. В работе [Sumiya, Satoh, 1996] отмечается, что Zr, Hf по эффективности близки к Ti, но образуют большое количество карбидов, которые интенсивно захватываются растущим кристаллом алмаза. Есть данные о воздействии Zn в качестве геттера [Liu et al., 2011]. Снижение азота в кристаллах алмаза можно добиться введением в систему небольшого количества серы [Жимулев и др., 2013, 2020; Palyanov et al., 2021; Yelisseyev et al., 2022].

Для получения борсодержащих голубых алмазов типа IIb, используют уже отработанную HPHT технологию роста кристаллов алмаза типа IIa, вводя в ростовую систему борсодержащий компонент [например, Чепуров и др., 2006].

В последнее время для получения кристаллов алмаза с новыми физическими свойствами активно разрабатываются и тестируются новые ростовые системы: Mg-Ni-C, Mg-Cu-C, Mg-Si-C, Mg-Ge-C, Mg-Zn-C, Fe-Mg-Zn-C, Mg-Cu-Ni-C, Mg-Ag-Ni-C [Kovalenko et al., 2015, 2016, 2017; Lysakovskiy et al., 2018].

1.3.3. Фазовые диаграммы металл-углеродных и металл-серо-углеродных систем при высоких P-T параметрах

Наша научно-исследовательская работа направлена на получение кристаллов алмаза в системе Fe-C-S и Fe-Ni-C, следовательно, наибольший интерес представляют фазовые диаграммы данных систем при давлениях порядка 5–6 ГПа и температурах 1200–1500°C.

Система металл (Fe, Ni) – C

Эвтектика в системе Fe-C при давлении 5 ГПа находится в интервале 3.2-3.6 мас.% углерода (рис. 1.1) [Strong, Chrenko, 1971; Nakajima et.al., 2009]. В работе [Lord et.al., 2009] показано, что при давлениях 5-14 ГПа положение эвтектики на диаграмме остается практически неизменным и соответствует значению 3.5 мас.% углерода (рис. 1.2). Определена зависимость температуры эвтектики от давления: с возрастанием давления возрастает температура плавления эвтектического состава. При давлениях 5-10 ГПа температура плавления эвтектики оценивается разными авторами в интервале 1250-1345°C [Nakajima et.al., 2009].

В системе Fe-C при давлениях 5-10 ГПа существуют два карбида: Fe₃C и Fe₇C₃ [Nakajima et.al., 2009]. Установлено, что оба этих карбида являются результатом перитектических реакций. Нижняя граница образования Fe₇C₃ точно не определена, имеются данные образования карбида при 8 ГПа, 6 ГПа и даже 5.9 ГПа [Tsuzuki et.al., 1984; Solozhenko et.al., 2002]. Температура образования Fe₇C₃ в отличие от карбида Fe₃C выше (рисунок 1.2) [Lord et.al., 2009].

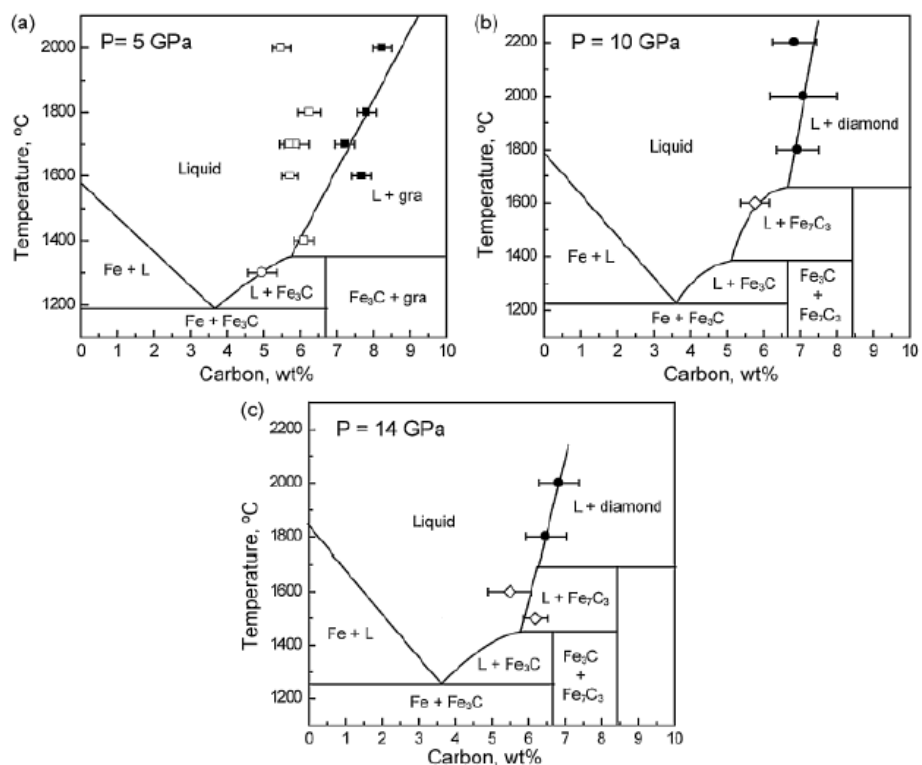


Рис.1.1. Фазовая диаграмма системы Fe-C при 5, 10, 14 ГПа [Nakajima et al., 2009].

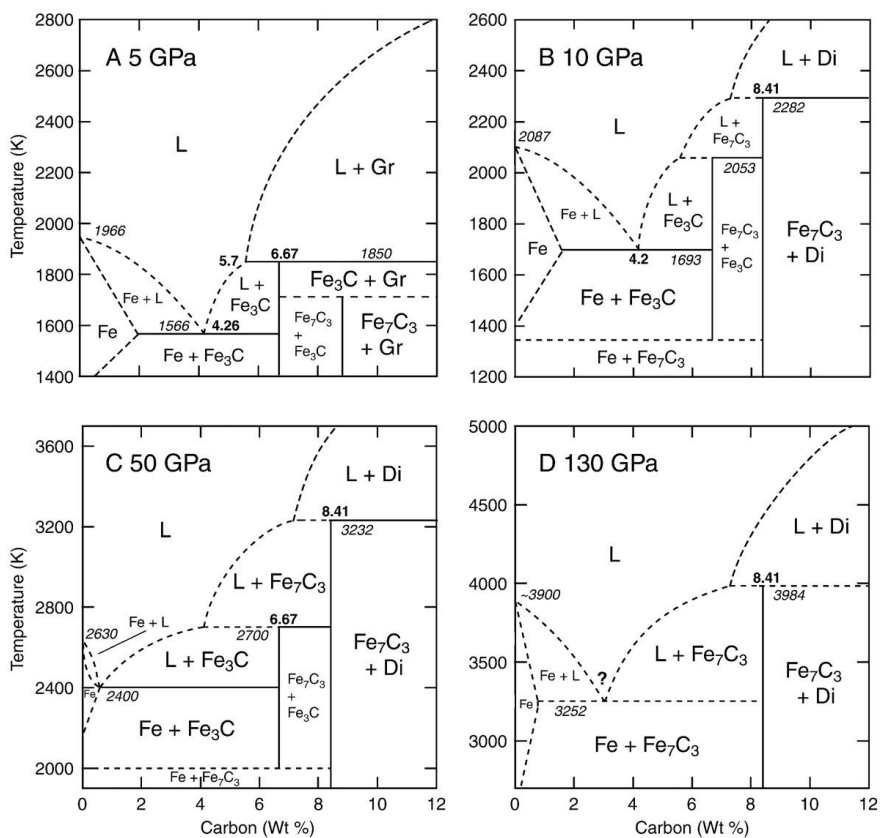


Рис. 1.2. Фрагмент диаграммы системы Fe-C при 5, 10, 50, 130 ГПа (обогащенная железом часть) [Lord et al., 2009].

Введение в систему Fe-C никеля значительно понижает давление и температуру алмазообразования. Такая же тенденция сохраняется и для кристаллизации эвтектики и карбидов. В системе Fe-Ni-C при давлении 5–6 ГПа образование эвтектики находится в интервале температур 1077-1227°C [Zhukov et.al., 2002], а при 10 ГПа и 20 ат.% Ni температура эвтектики снижается с 1210 до 1125°C и остается практически неизменной до 80 ат.% Ni [Zhukov et.al., 2002]. Снижение температуры эвтектики в системе Fe-Ni-C при давлениях 4.7 и 6 ГПа показано в работе [Tsuzuki et.al., 1984] (рис. 1.3).

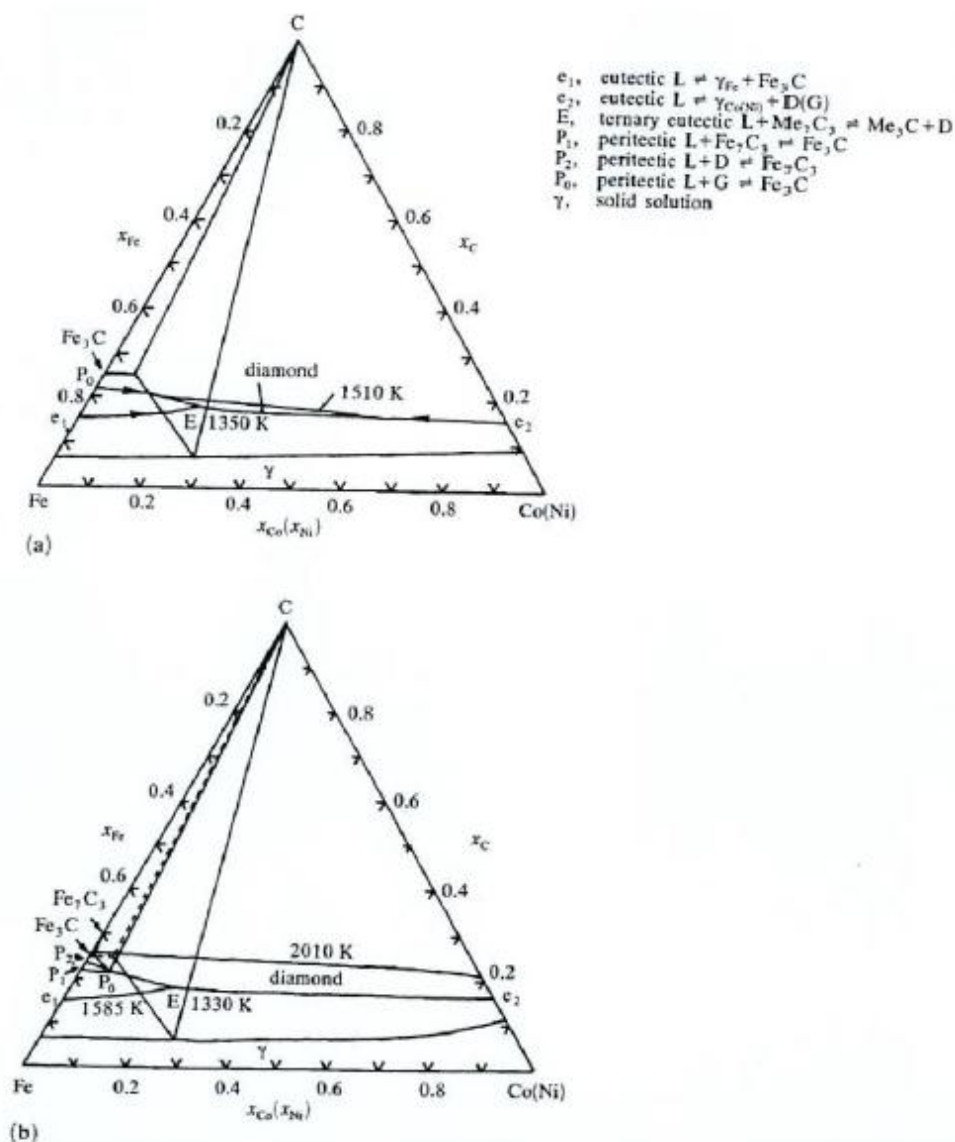


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма системы Fe-Ni-C и Fe-Co-C при 4.7 (a) и 6 ГПа (b) [Tsuzuki et.al., 1984].

Система Fe-C-S

В работе [Corgne et.al., 2008] показано, что увеличение количества серы в системе Fe-C-S с 5 до 15 мас. % приводит к снижению температуры ликвидуса на 100-150°C до 1100±50°C при 2 ГПа и до 1250–1350°C при 6 ГПа. Так же увеличение количества серы снижает растворимость углерода в железе [Dasgupta et.al., 2009]. Кроме того, увеличение содержания серы в системе Fe-C-S при фиксированном количестве углерода существенно снижает температуру плавления. Температура плавления в системе Fe-C-S в целом ниже температур плавления в системах Fe-C и Fe-S [Dasgupta et.al., 2009].

1.4. Выводы и постановка задач исследования

Таким образом, к настоящему моменту многочисленными исследованиями, поставлены точки во многих загадках, касающихся генезиса алмаза в недрах Земли. Тем не менее, остаются еще остаются вопросы, требующие более детального рассмотрения.

Несмотря на то, что Попигайская астроблема, содержащая огромные запасы алмазов с необычными свойствами, открыта В.Л. Масайтисом в далеком 1971 году, импактные алмазы изучены недостаточно.

В рамках данного исследования мы постараемся дать ответ на некоторые вопросы:

- Экспериментально проверим, возможно ли нарастание кристаллов кубической фазы (алмаза) в системе Fe-Ni-C на лонсдейлитсодержащие импактные алмазы Попигайской астроблемы при статических условиях высоких давлений и температур (РТ параметры термодинамической стабильности алмаза).

- Рассмотрим взаимоотношения кристаллов новообразованной фазы (алмаза) с исходным затравочным кристаллом (лонсдейлитсодержащий импактный алмаз).

- Проведем сравнительный анализ зависимости морфологии новообразованной кубической фазы (алмаза) от содержания лонсдейлита в исходном затравочном кристалле.

Глава №3 о росте кристаллов алмаза в системе Fe-C-S с 1 мас.% серы по отношению к железу является методически базовой для всей работы. Необходимо было отработать приемы работ и режимы роста кристаллов алмаза в метал-углеродных системах, освоить методы исследования продуктов опытов, чтобы перейти к методически более сложным опытам. Кроме того, алмазы Попигайской астроблемы в основной массе являются безазотными, но предполагают присутствие и малоазотных индивидов. Как и в результате чего они образовывались? Для того, чтобы азот не попал в структуру алмаза, существует две возможности: либо азот удалить из ростовой системы, либо связать в какое-либо химическое соединение, не входящее в структуру алмаза. На наш взгляд сера является одним из возможных природных «геттеров азота» для кимберлитовых алмазов. Полагаем, что подобный механизм по связыванию азота в химические соединения посредством серы, мог иметь место быть и при Попигайском феномене.

Глава 2

АППАРАТУРА, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения экспериментальных исследований по изучению импактных алмазов из Попигайской астроблемы, а также для экспериментального моделирования процессов роста алмазов в металл-углеродной и металл-серо-углеродной системах при высоких P-T параметрах использовали аппарат высокого давления типа «разрезная сфера».

Двухступенчатый многопуансонный аппарат высокого давления (АВД) типа «разрезная сфера» (А/С №78213) был разработан в Институте Геологии и Геофизики СО АН СССР и СКТБ монокристаллов СО АН СССР под руководством А.А. Годовикова и И.Ю. Малиновского [Малиновский, Ран, 1978; Малиновский и др., 1981; Malinovsky et al., 1989]. За основу конструкции аппарата взят принцип гидравлически сжимаемой «разрезной сферы», предложенной Б. Платеном [Платен, 1964].

2.1. Аппарат высокого давления

Аппарат представляет собой конструкцию из двух стальных полукорпусов: нижнего, неподвижно закрепленного на станине, и верхнего, поднимаемого при помощи гидроцилиндров или электрической тали (рис. 2.1) [Чепуров и др., 1997]. Фиксация полукорпусов осуществляется двумя подвижными стальными полумуфтами. Внутри полукорпусов выполнены полусферические автономные камеры высокого гидростатического давления. Снаружи они ограничены полиуретановыми герметичными чехлами, передающими усилие на внешнюю ступень многопуансонного блока (рис. 2.1). В камеры посредством капилляров высокого давления насосом НГР-2000 подается трансформаторное масло. Силовые электровводы смонтированы в каждом полукорпусе и имеют выходы контактов на герметичные полиуретановые чехлы.

Многопуансонный блок состоит из внешней и внутренней ступеней и устанавливается в автономные камеры высокого гидростатического давления.

Внешняя ступень представляет собой стальную сферу, разрезанную на восемь равных сегментов – пуансонов. Вершина каждого пуансона представляет собой треугольную площадку с гранью равностороннего треугольника. В рабочем состоянии в центре внешней ступени формируется октаэдрическая полость. В данную полость помещается внутренняя ступень многопуансонного блока.

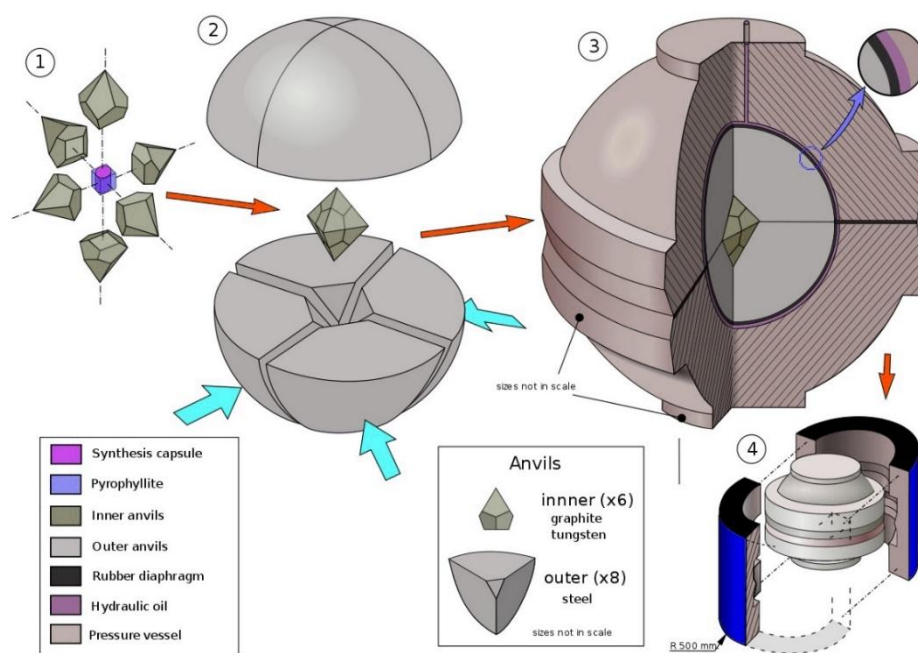


Рис. 2.1 Схема многопуансонного аппарата высокого давления типа «разрезная сфера»

Внутренняя ступень (рис. 2.2) состоит из шести твердосплавных (ВК-6, ВК-8) пуансонов, имеющих прямоугольную или квадратную рабочую площадку. Пуансоны второй ступени в собранном виде представляют

октаэдр с внутренней полостью в форме параллелепипеда с вертикальным расположением оси четвертого порядка. В центре второй ступени размещена ячейка высокого давления (ЯВД) с исследуемым образцом.

Для обеспечения возможности хода пуансонов к центру всего устройства, а также для центровки пуансонов, применяются специальные прокладки из винипласта. Запирание вещества ЯВД в заданном объеме осуществляется при помощи комбинированных запирающих прокладок, изготовленных из паронита, нержавеющей стали и алюминия. Пуансоны изолированы друг от друга посредством изолирующих прокладок из электрокартона.

Нагревательная система установки состоит из двух блоков РИФ101: управления и силового (понижающего трансформатора, прибора комбинированного цифрового Щ68003, омметра цифрового Щ-34). В целях стабильности работы установки используется система водяного охлаждения внутреннего блока пуансонов.

2.2 Ячейка высокого давления (ЯВД)

2.2.1. Подготовка материалов, для изготовления ячейки.

Для работы использовали ячейки высокого давления, изготовленные из смеси тугоплавких оксидов: ZrO_2 (марки Ч) и CaO (марки Ч). Выбор данных веществ обусловлен их свойствами: низкой теплопроводностью, относительной химической инертностью, отсутствием фазовых переходов при параметрах экспериментов [Дорошев и др., 1989].

Смесь оксидов ZrO_2 с CaO (соотношение 95:5) перед применением подвергали высокотемпературному отжигу с целью образования стабильной тетрагональной фазы ZrO_2 при рабочих P-T параметрах эксперимента [Бенделиани, 1967].

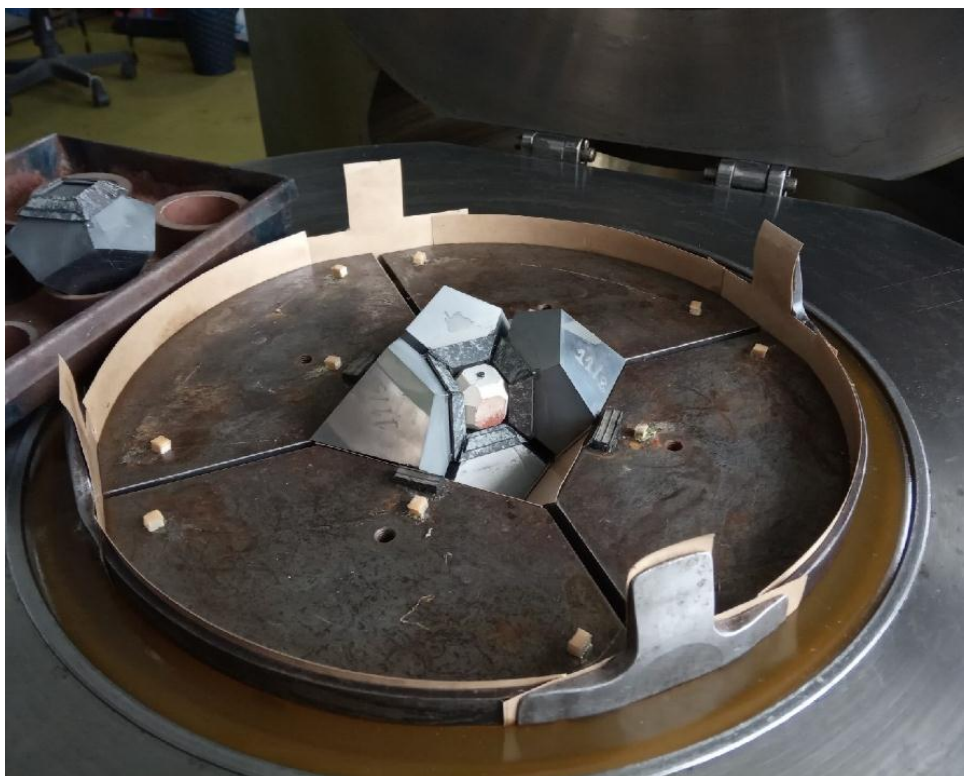


Рисунок 2.2 – Сборка внутренней ступени аппарата высокого давления.

Предварительный отжиг смеси оксидов проводили при температурах 1250°C в течение 2 часов и 1350°C в течение 3 часов. Переход ZrO_2 в тетрагональную фазу регистрировали при помощи рентгенофазового анализа, проведенного на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с последующим анализом полученной рентгенограммы. Результаты анализа после отжига, представленные на рис. 2.3 и 2.4, показали, что обработка смеси при температуре 1250°C с выдержкой 2 часа является недостаточной для фазового перехода, то есть количество моноклинной фазы ZrO_2 остается на высоком уровне. Отжиг при температуре 1350°C с выдержкой в течение 3 часов удовлетворяет требуемым условиям, то есть порошок ZrO_2 в большей степени представлен в виде тетрагональной фазы.

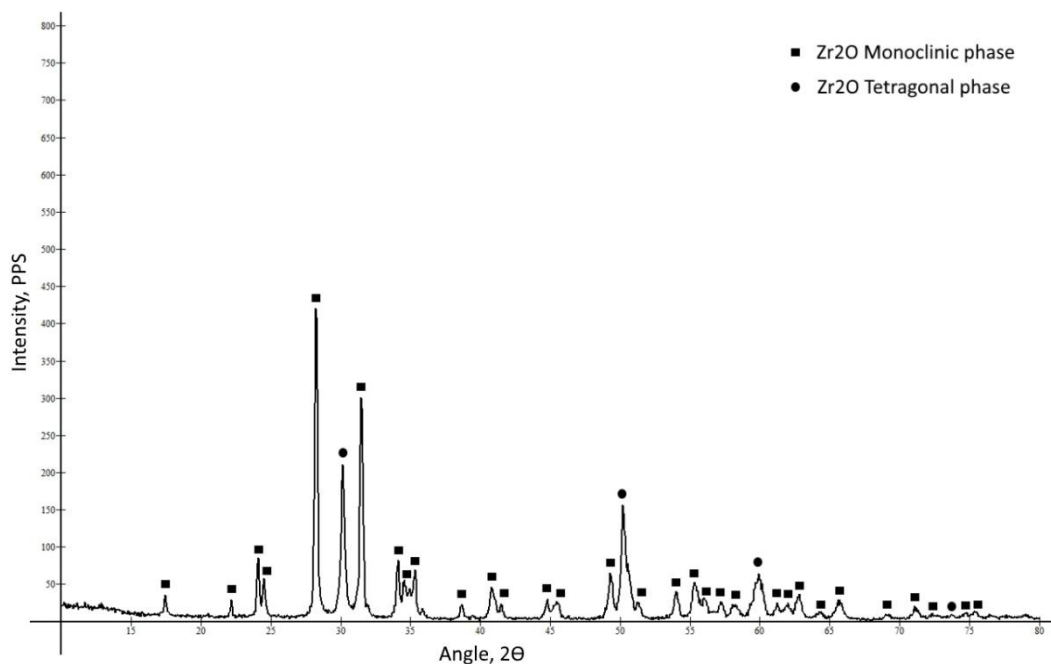


Рис. 2.3. Рентгенограмма порошка ZrO_2 после отжига при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

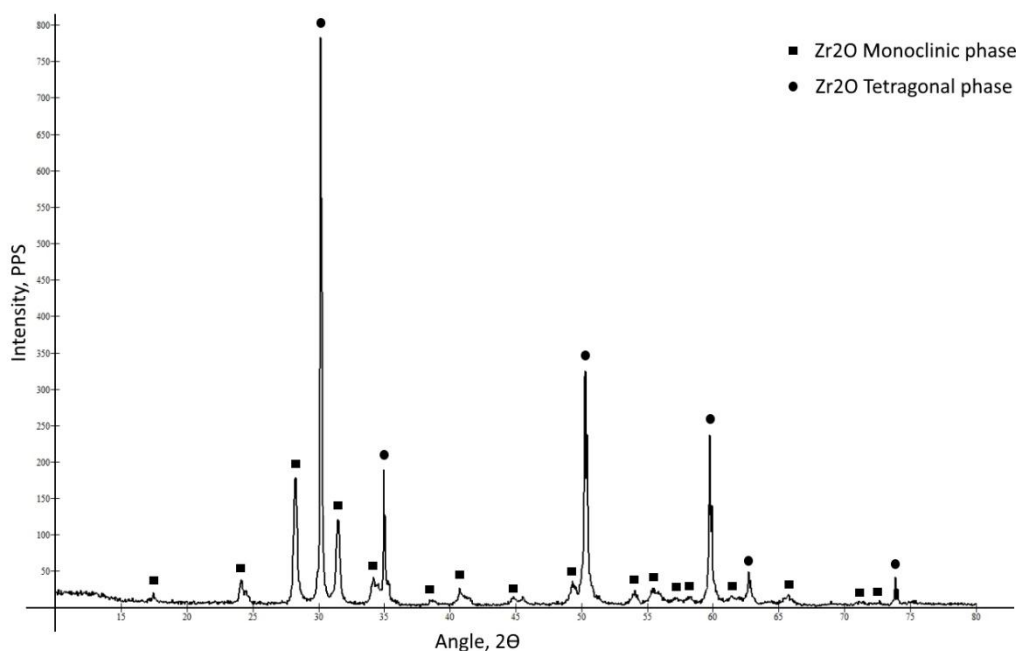


Рис. 2.4. Рентгенограмма порошка ZrO_2 после отжига при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

2.2.2. Схема сборки ячейки высокого давления (ЯВД)

Для проведения экспериментов по росту кристаллов алмаза использовали ЯВД, которая представляла собой призму высотой 23 мм шириной 20.5 мм с усеченными ребрами. Параллельно оси четвертого

порядка в ЯВД расположено цилиндрическое отверстие для установки нагревателя с исследуемым образцом внутри (рис. 2.5, 2.7). Для нагревания реакционного объема с образцом использовали нагревательную систему, состоящую из следующих компонентов: цилиндрического тонкостенного графитового нагревателя, графитовых крышек, устанавливаемых по торцам нагревателя, Мо- дисков, Мо- токовводов. Снизу к исследуемому образцу подводили PtRh (30/6) термопару, рабочий спай которой находился на расстоянии 4 мм от центра нагревателя, а контакты выведены на грани ЯВД. Репер давления устанавливали на гранях ЯВД. В ряде экспериментов термопара не использовалась: температуру в реакционной зоне оценивали по мощности электротока на нагревателе, предварительно откалиброванной по показаниям термопары.

2.2.3. Схемы сборки исследовательских ампул

В экспериментах использовали следующие типы сборок исследовательских ампул:

-Эксперименты по росту кристаллов алмаза в системе Fe-C-S (1 мас.% по отношению к железу) (глава 3).

Исследовательская ампула состояла из втулки (MgO), сверху закрытой таблеткой из тугоплавких оксидов (ZrO_2 и CaO), в которой установлены затравочные кристаллы алмаза (монокристалльные синтетические алмазы размером 40/50 мкм (марка ISD-1500), экранированные пластинками платины. Ниже располагали металл-катализатор (Fe), затем слой серы (S), а потом источник углерода – графит. Снизу втулку закрывали таблеткой из смеси оксидов ZrO_2 и CaO. Собранную таким образом ампулу помещали в графитовый нагреватель (рис. 2.5). Необходимо отметить, что данная схема сборки ампулы отличается от стандартно применяемой (источник сверху, а металл-катализатор и затравочные кристаллы снизу) тем, что в ней источник углерода снизу, а металл-катализатор сверху. Это обусловлено тем, что в данной схеме кристаллизация и рост алмаза происходит в верхней части

объема, наиболее богатой флюидной составляющей. В силу разницы плотностей флюид и зародыши алмаза всплывают в расплаве металла вверх, где продолжают свой рост (рис. 2.6.).

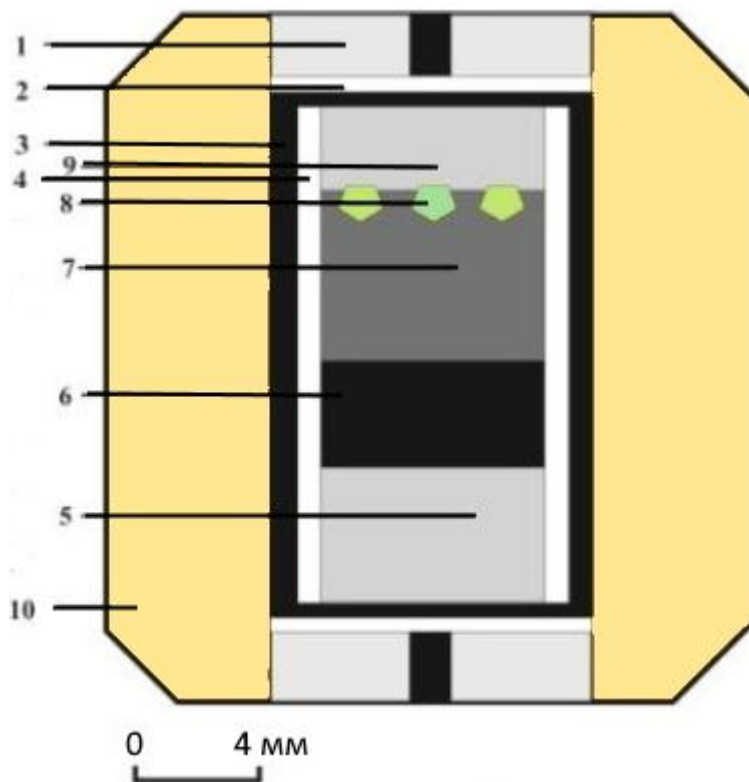


Рис. 2.5 Схема сборки ЯВД с графитовым трубчатым нагревателем (глава 3): 1 – торцевая таблетка с молибденовым токовводом; 2 – молибденовый диск; 3 – графитовый трубчатый нагреватель с графитовыми крышками; 4 – втулка из оксида магния; 5 – нижняя запирающая таблетка; 6 – источник углерода; 7 – металл-катализатор (Fe) и сера (S); 8 – растущий кристалл алмаза; 9 – подложка с затравочным кристаллом алмаза; 10 – контейнер из оксида циркония.

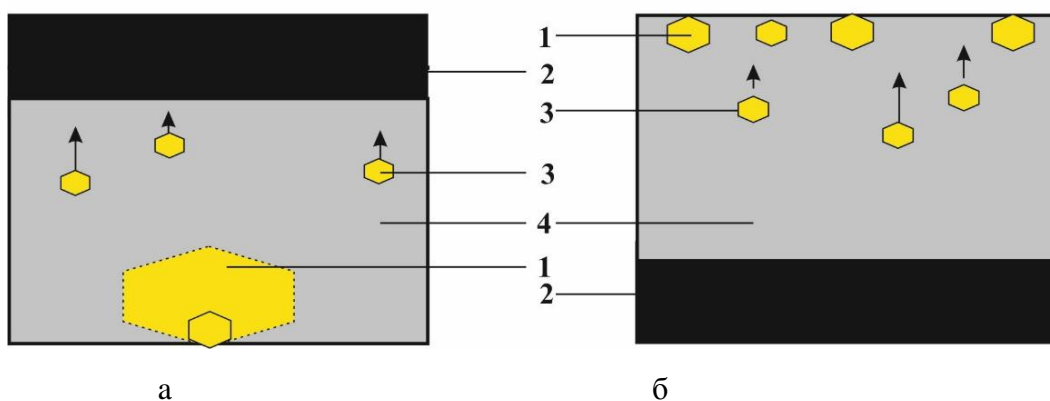


Рисунок 2.6 – Схема роста кристаллов алмаза в классической (а) и «перевернутой» (б) сборках. 1- кристалл алмаза, нарастающий на затравочный алмаз; 2- источник углерода (графит); 3- всплывающие спонтанно зародившиеся алмазы; 4- металл-катализатор.

- *Эксперименты по росту алмаза на затравочных кристаллах импактного алмаза из Попигайской астроблемы (главы 4, 5).*

Последовательный переход от экспериментов в системе Fe-S-C к опытам с затравочными кристаллами импактного алмаза в системе Fe-Ni-C обусловлен следующими обстоятельствами. Для исследования роста кристаллов алмаза на затравочные паракристаллы импактного алмаза необходимо было предварительно усовершенствовать ряд экспериментальных методик, что было проще сделать в опытах на традиционных монокристаллических затравках алмаза. В ходе этой работы был получен патент РФ и выполнены исследования, касающиеся роста алмаза с добавкой серы. Это позволило на следующем более сложном этапе работ перейти к новым специфическим опытам по наращиванию кристаллов алмаза на кристаллах и фрагментах импактного алмаза Попигайской астроблемы. Была отработана методика замены обычных затравочных кристаллов синтетического алмаза на кристаллы импактного алмаза, накоплен опыт работы и использована отработанная металл-углеродная система. Связующим в работе было: общая проблема регенерации затравочных кристаллов и исследования процесса кристаллизации на начальной стадии роста. Наконец, имеющиеся сведения о малоазотном

характере некоторых разновидностей импактных алмазов Попигайской астроблемы ставили вопрос о возможном влиянии геттеров азота на их образование и в качестве такого геттера было выбрана сера, присутствие которой возможно в природных условиях.

Исследовательская ампула состояла из втулки (MgO), сверху закрытой таблеткой из тугоплавких оксидов (ZrO_2 и CaO). Ниже находился источник углерода (графит МГ ОСЧ), затем металл-катализатор (сплав $FeNi$ - инвар 36 н). Снизу втулку закрывали подложкой из смеси оксидов ZrO_2 и CaO с затравочными кристаллами алмаза, экранированной пластинкой платины. Собранную таким образом ампулу помещали в графитовый нагреватель (рис. 2.7).

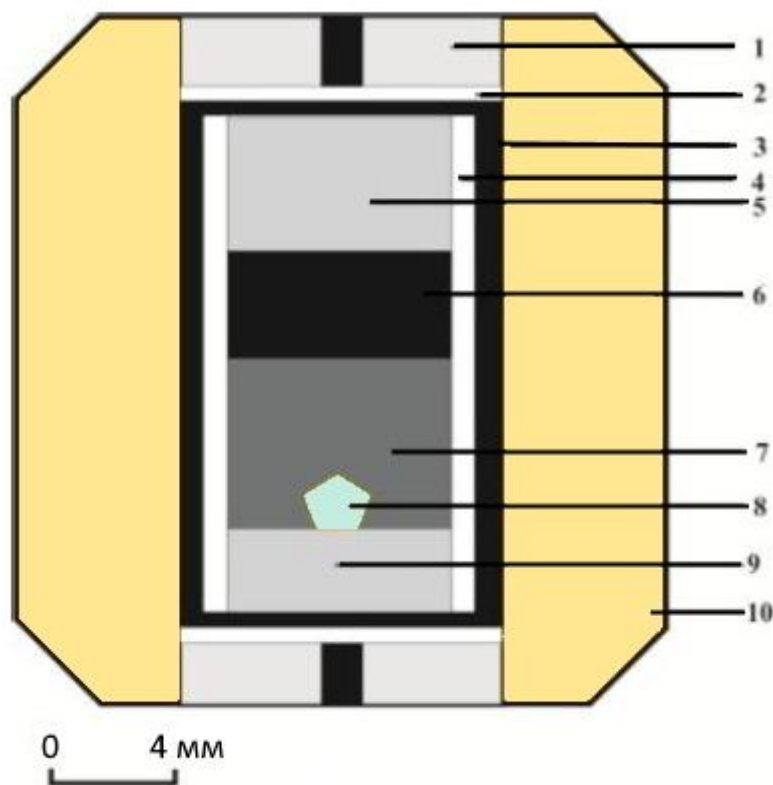


Рис. 2.7 – Схема сборки ЯВД с графитовым трубчатым нагревателем (глава 4-5): 1 – торцевая таблетка с молибденовым токовводом; 2 – молибденовый диск; 3 – графитовый трубчатый нагреватель с графитовыми крышками; 4 – втулка из оксида магния; 5 – верхняя запирающая таблетка; 6 – источник углерода; 7 – металл-катализатор; 8 – растущий кристалл алмаза; 9 – подложка с затравочным кристаллом алмаза; 10 – контейнер из оксида циркония;

В основании реакционной ампулы – подложки, изготовленной из смеси ZrO и $CsCl$, помещали от 1 до 9 затравок (5 шт. – 1 типа, 4 шт. – 2 типа). Спецификация затравок представлена ниже по тексту. Предварительно в калибровочных опытах определили время, необходимое для растворения Pt фольги в металлическом расплаве в условиях эксперимента, что составило 1.5 часа. В опытах длительностью более 1.5 часа Pt пластинки фиксированной толщины полностью растворялась в FeNi расплаве и на затравках отмечался рост алмаза.

2.3 Измерение и контроль давления и температуры

2.3.1 Контроль давления

Для измерения давления в ЯВД использовали реперные вещества PbSe и Bi, для которых определена зависимость изменения электросопротивления от давления [Decker et al., 1972; Шипило и др., 1978]. Калибровку ЯВД проводили при комнатной температуре, измерение сопротивления электрического тока фиксировали универсальным омметром ЩЗ4.

На основе полученных данных была построена зависимость давления в ЯВД от внешнего усилия. Кроме того, в используемых ячейках высокого давления был проведен синтез алмаза в модельной Fe-Ni-C системе для дополнительного контроля по линии фазового перехода графит-алмаз [Kennedy, Kennedy, 1976; Day, 2012]. Точность определения давления оценили в ± 0.2 ГПа.

2.3.2 Контроль температуры

Определение температуры в рабочей зоне ЯВД осуществляли PtRh6/PtRh30 термопарой, рабочий спай которой располагался непосредственно под образцом и изолировался от него таблеткой из прессованного порошка MgO. Часть экспериментов проводилось без термопары, поскольку температура задавалась по мощности электротока на

нагревателе. Для этого предварительно были проведены калибровочные эксперименты со специально подготовленными сборками ЯВД [Чепуров и др., 2019]. Такая калибровочная ЯВД содержит стандартный нагревательный элемент и расположенную в центре ячейки таблетку из NaCl (40-60 мас.%) и CsCl с запрессованными калибровочными металлами, которые при достижении температуры плавления расплавляются и образует капли. Такая форма сохраняется до охлаждения и при разборке свидетельствует о попадании в конкретный узкий диапазон температур. Контроль в показаниях осуществляли по точкам плавления чистых металлов (Au, Ag, Cu, Ni, Pt) с поправкой на давление [Тонков, 1979]. Точность измерения температуры в экспериментах составляла $\pm 20^\circ\text{C}$.

2.4. Методика проведения экспериментов

Эксперименты на многопуансонном аппарате проводили следующим образом. До начала эксперимента собранную ЯВД в течение 24 часа просушивали при температуре 120°C в сушильном шкафу. Исключением являлись ЯВД, собранные для изучения системы Fe-S-C, их не просушивали. Затем ЯВД устанавливали в аппарат, осуществляли подъем давления со скоростью 0.2 ГПа/мин и поднимали температуру со скоростью $70^\circ\text{C}/\text{мин}$. После выхода на заданные давление и температуру эксперимента делали необходимую выдержку, затем образец закаливали. Время закалки составляло 2-3 сек. Сброс давления осуществляли со скоростью 0.3-0.5 ГПа/мин.

После экспериментов образец извлекали из ячейки, от металлической части образца алмазной пилой отпиливали фрагмент для определения фазового состава. Оставшийся образец для извлечения алмаза растворяли в кислотах (1 часть HNO_3 на 3 части HCl). Поверхность кристаллов алмаза дополнительно очищали в окислительной смеси (1 часть 10% водного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на 3 части концентрированной H_2SO_4).

2.5 Исходные вещества

В качестве затравочных кристаллов, на которые наращивали алмаз, использовали кристаллы импактных алмазов из Попигайской астроблемы. Для экспериментов применяли два типа затравочных кристаллов.

Затравки 1 типа представляли собой светлые, прозрачные лонсдейлитсодержащие паракристаллы импактных алмазов Попигайской астроблемы размером 0.1-1 мм. По данным КР-спектроскопии и XRD анализа графит в алмазах 1 типа отсутствовал или присутствовал в небольших количествах.

Затравки 2 типа имели темно-серый до черного цвет и по данным КР-спектроскопии и XRD анализа наряду с алмазом и лонсдейлитом содержали графит. Затравки импактных алмазов часто имели неправильную форму и размер от 0.1 до 1 мм.

Детально морфология и микроморфология импактных алмазов из Попигайской астроблемы рассмотрены в разделе 2.7.

В качестве металлов-катализаторов использовали железо марки AMRCO, сплав железо-никель (инвар 36Н). На разных стадиях исследования в экспериментах применяли следующие вещества и реактивы: графит (МГ ОСЧ), серу (ХЧ), CaO, MgO, ZrO₂, MgO, CsCl, Pt, Mo, Ti (BT1-00).

2.6 Методы исследования

2.6.1 Оптическая микроскопия

Исследования кристаллов и их поверхностей проводились на инструментальном световом микроскопе NIKON MM-400 с программным обеспечением для обработки данных E-MAX. Кристаллы после опытов изучали также с помощью микроскопов МБС-10, МС-2-ZOOM, МБИ-15.

2.6.2 Сканирующая электронная микроскопия

Фазы ростовой системы были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным анализатором

состава вещества (СЭМ) MIRA3 TESCAN в ЦКП ИГМ СО РАН. Для определения количественного химического состава минералов был задействован энергодисперсионный детектор ЭДС INCA Energy 350 дм. На все образцы напыляли углерод (С).

2.6.3 Рентгеноструктурный и XRD методы исследования

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на $\theta - \theta$ рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA в диапазоне энергий, соответствующих $\text{CuK}\alpha_1/\alpha_2$ длинам волн, с использованием энергодисперсионного Si(Li) детектора. Съемка производилась по геометрии Брегга-Брентано. Дифракционные картины регистрировались в диапазоне углов $10-80^\circ$. Шаг сканирования составлял 0.05° . Результатом РФА стала рентгенограмма, а также данные о наличии фаз, присутствующих в образце. Фазовый анализ произведен с использованием базы данных PDF-4.

Монокристалльное рентгеноструктурное исследование проводили с использованием дифрактометра Bruker APEX DUO ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, разрешение двухкоординатного CCD-детектора 1024×1024 , размер пикселя 60×60 мкм).

2.6.4 ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопический анализ кристаллов алмаза на наличие азотных дефектов в образцах был сделан с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex-70 с микроскопом Nupregion 2000. Спектры пропускания записывались с разрешением 1см^{-1} при диафрагме 100 мкм. Образцами были кристаллы алмаза размером около 0.5 - 1 мм. Съемка образцов была проведена через плоские параллельные октаэдрические грани сквозь весь кристалл. Анализ спектров и подсчет количества азота в образцах производили с помощью специализированной программы обработки IR'nDi-Module [Бабич, Бабич, 2012].

2.6.5 КР-спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния (КР) были записаны на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRam HR800 с 1024-многоканальным детектором CCD (Andor). Спектры КР возбуждались лазерным излучением UV линией 325 нм He-Cd-лазера и линией 532 нм неодимового лазера (Nd:Y₃Al₅O₁₂) с мощностью излучения 5 мВт на образце [Goryainov et.al., 2012; 2014]. Рассеянный образцом свет в геометрии 180° собирался с помощью микроскопа Olympus BX41. UV - спектральное разрешение записанного стоксового крыла составляло 3.5 см⁻¹ при КР сдвиге 1330 см⁻¹. Это разрешение достигалось при использовании голографической решетки с 2400 штрихов/мм и равных 150 мкм щелью и диаметром конфокального отверстия. Спектры КР записывались в диапазоне от -10 до 3800 см⁻¹. Точность определения волнового числа полосы составляла ±1 см⁻¹. Спектры КР разлагались на амплитудные контуры Фойгта с помощью программного пакета PeakFit.

2.7. Исходные кристаллы импактного алмаза Попигайской астроблемы (затравочные кристаллы)

В качестве затравочных кристаллов, на которые наращивали алмаз, использовали кристаллы импактных алмазов (включая фрагменты) из коренного месторождения Скальное Попигайской астроблемы. Поверхность кристаллов импактных алмазов обычно имеет сложную структуру, что определяется внутренним строением и естественным растворением. Для них характерен специфический, так называемый, «мелкоямчатый рельеф», интенсивная матированность («сотовый рельеф»), «округлость» ребер и вершин паракристаллов, «пропилы», возникающие на месте двойниковых швов и трещин, унаследованных от кристаллов графита. Подобные особенности характерны для кристаллов алмаза и из других астроблем. Основными элементами указанных скульптур являются многочисленные каверны различных размеров, со сложными контурами, но встречаются

отдельные впадины округлой и даже шестиугольной формы. Интенсивная «коррозия» часто приводит к образованию иррегулярных зерен, «напоминающих кружева» [Каминский и др., 1985; Вальтер и др., 1992; Вишневецкий и др., 1997; Масайтис и др., 1997; 1998; Pratesi et al., 2003].

Микроморфология импактных алмазов Попигайской астроблемы детально изучена в работах [Квасница и др., 1999; Kvasnytsya et al., 2016]. Особый интерес представляет присутствие на поверхности импактных алмазов гексагональных и тригональных ямок травления как на гранях $\{111\}$ алмазов из кимберлитов. Данные микроморфологические особенности обусловлены тем, что плоскость (0001) графита параллельна плоскости (111) кубического алмаза. На поверхности кристаллов импактных алмазов с лонсдейлитом имеются также прямоугольные ямки травления. Часто геометрические контуры фигур травления искажены, а их углы скруглены.

Важной особенностью импактных алмазов является присутствие лонсдейлита и графита (как первичного, так и новообразованного). Лонсдейлит вместе с графитом присутствует в основном в темноокрашенных алмазах (различные оттенки серого до черного цвета) в разном количестве (от нескольких до десятков процентов), но как самостоятельная фаза он не обнаружен [Вальтер и др., 1990; Масайтис и др., 1998; Ohfujii et al., 2015; Yelisseyev et al., 2020].

Рост кубического алмаза проводили на двух типах кристаллов импактного алмаза: тип 1 – светлые образцы и тип 2 – темные образцы.

2.7.1. Затравочные кристаллы импактного алмаза Попигайской астроблемы 1 типа

Затравочные кристаллы импактного алмаза Попигайской астроблемы 1 типа представляли собой светлые, прозрачные образцы. Кроме кристаллов использовали фрагменты лонсдейлитсодержащих паракристаллов импактных алмазов Попигайской астроблемы размером 0.1-1 мм (Таб. 2.1; рис. 2.8-2.17). Как правило, они имели пластинчатый облик вследствие уплощения по

базальной плоскости исходного графита (0001), как описано в [Kvasnytsya, Wirth, 2013]. Кроме «мелкоямчатого» рельефа и слоистости на поверхности подложек импактных алмазов наблюдаются характерные выступающие борозды, изгибы и гофрировка поверхности, которые были описаны ранее [Kvasnytsya, Wirth, 2013]. По данным КР-спектроскопии и XRD графит в импактных алмазах 1 типа отсутствовал или присутствовал в небольших количествах.

Таблица 2.1.

Образцы (кристаллы и фрагменты) импактных алмазов Попигайской астроблемы 1 типа

п/п	рис. №	№ образца	Характеристика образца
1.	2.8.	4-4-21/1	Пластина с «мелкоямчатым» рельефом.
2.	2.9.	4-4-21/2	Пластина с характерной слоистостью.
3.	2.10.	4-4-21/3	Фрагмент кристалла импактного алмаза.
4.	2.11.	4-4-21/4	Слоистость и «мелкоямчатый» рельеф
5.	2.12.	4-4-21/5	Увеличенный фрагмент образца на рис. 2.11.
6.	2.13.	4-4-21/5	Пластина с «мелкоямчатым» рельефом.
7.	2.14.	4-4-21/5	«Мелкоямчатый» рельеф поверхности.
8.	2.15.	4-4-21/6	Поверхность кристалла импактного алмаза.
9.	2.16.	4-4-21/7	«Мелкоямчатый» рельеф поверхности.
10.	2.17	4-4-21/7	Тонкослоистая структура

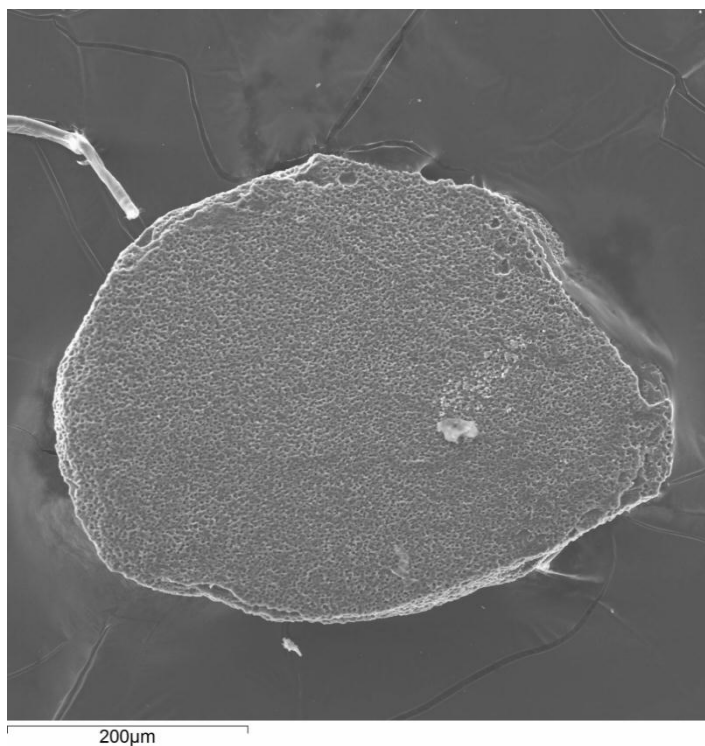


Рис. 2.8. Образец 4-4-21/1. На поверхности пластины импактного алмаза “мелкоямчатый” рельеф.

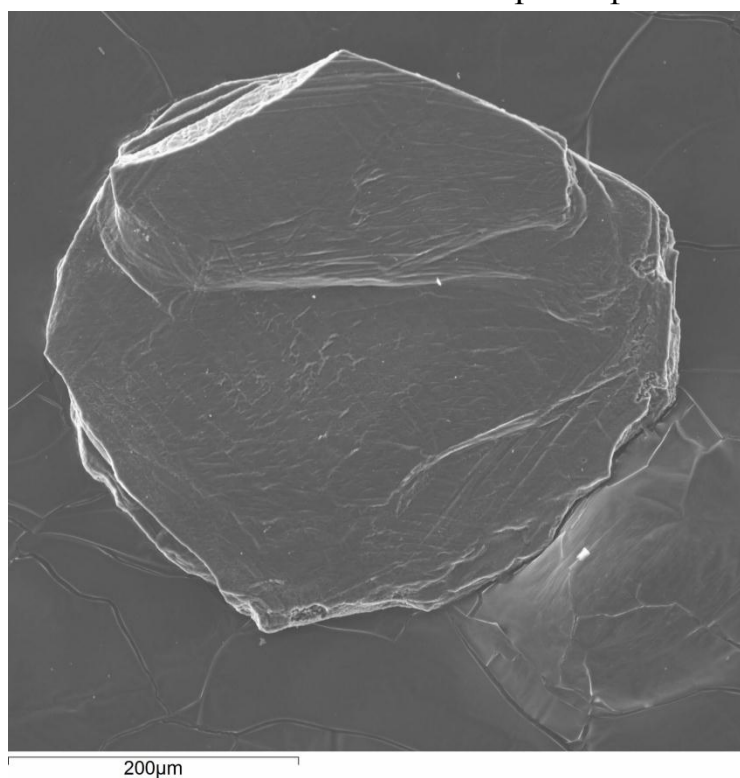


Рис. 2.9. Образец 4-4-21/2. Видна характерная слоистость параморфозы параллельно базовой плоскости.

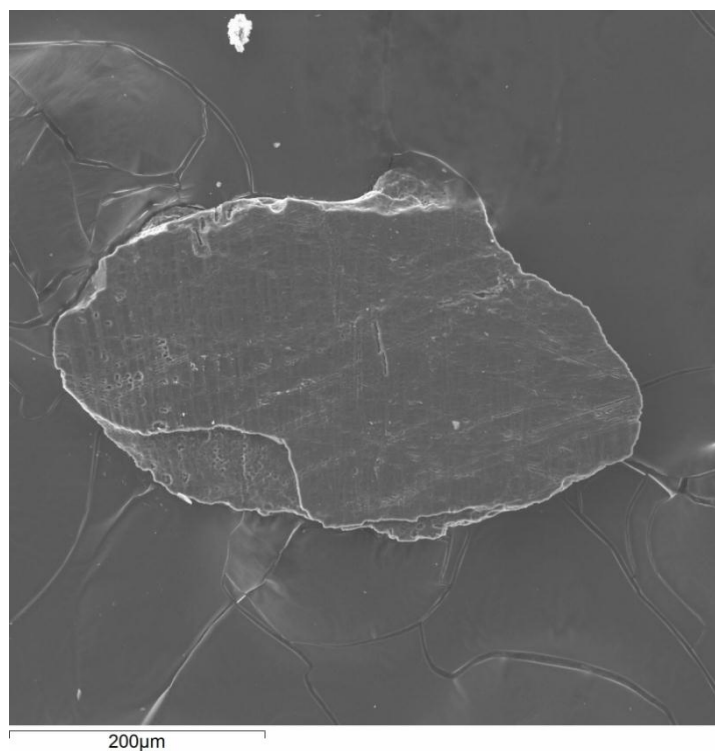


Рис. 2.10. Образец 4-4-21/3. Фрагмент кристалла импактного алмаза.

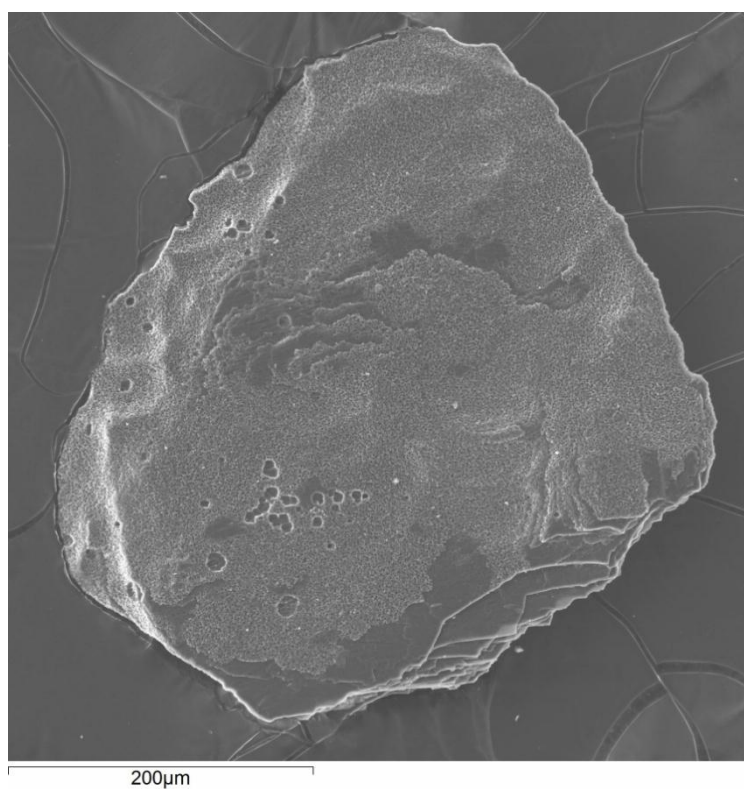


Рис. 2.11. Образец 4-4-21/4. Слоистость и “мелкоямчатый” рельеф с крупными ямками травления.

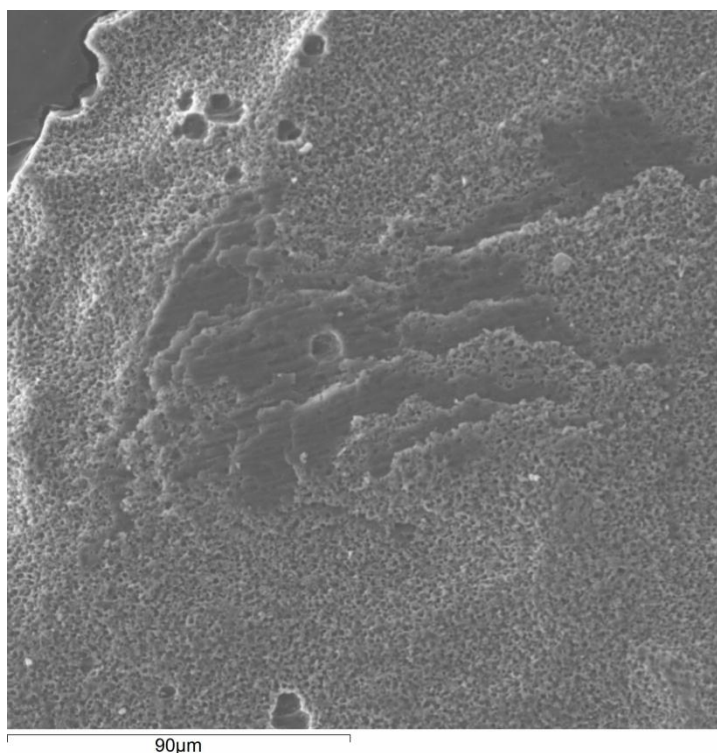


Рис. 2.12. Образец 4-4-21/4. Увеличенный фрагмент образца на рис. 2.11. Хорошо видно слоистое строение пластины импактного алмаза.

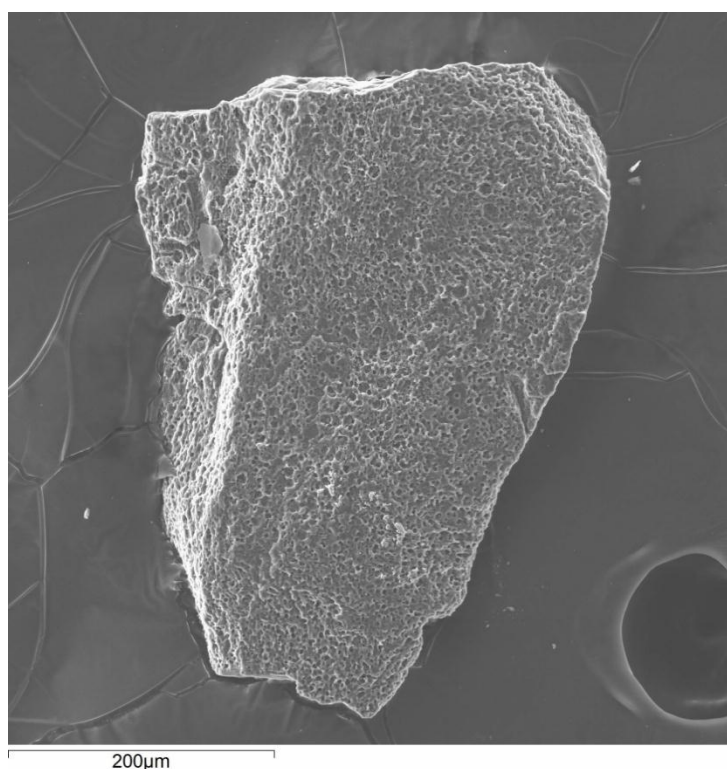


Рис. 2.13. Образец 4-4-21/5. «Мелкоямчатый» рельеф поверхности фрагмента кристалла импактного алмаза.

Огромное количество впадин и микропор на поверхности импактных алмазов обуславливает высокую удельную поверхность. Размер микропор обычно составляет до 10 мкм. Удельная поверхность ($S_{уд}$) исходных порошков импактных алмазов Попигайской астроблемы зернистостью от 150 до 400 мкм колеблется в пределах 0.7-0.8 м²/г. [Сенють, 2021]. Сравнение полученных результатов с данными измерений $S_{уд}$ порошков искусственных алмазов АСМ 160/120 показало, что удельная поверхность импактных алмазов на порядок выше. Это свидетельствует о высокой адсорбционной способности импактных алмазов.

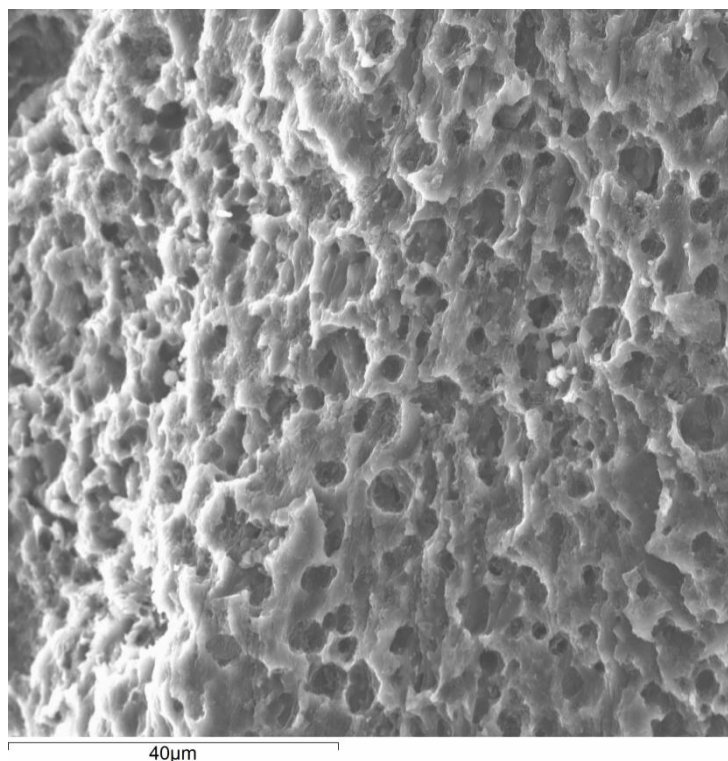


Рис. 2.14. Образец 4-4-21/5. “Мелкоямчатый” рельеф поверхности исходной затравки

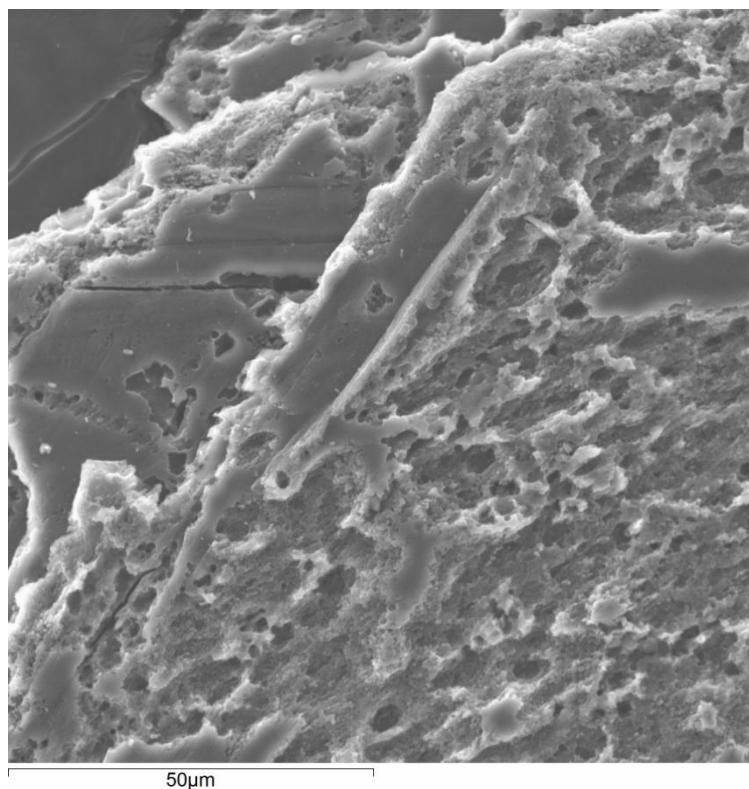


Рис. 2.15. Образец 4-4-21/6. Поверхность кристалла импактного алмаза.

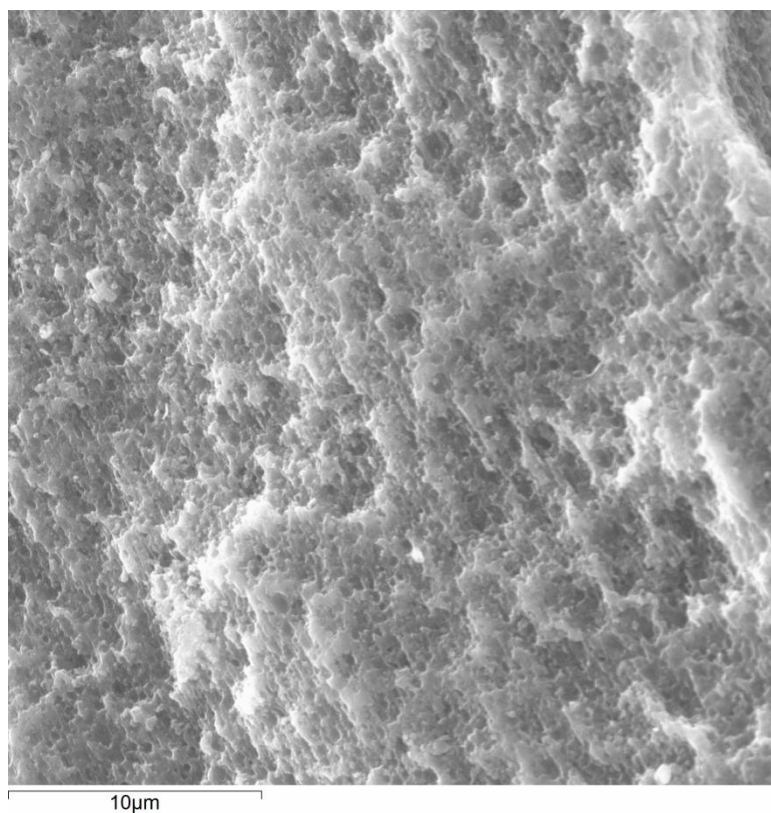


Рис. 2.16. Образец 4-4-21/7. Поверхность импактного алмаза с “мелкоямчатым” рельефом.

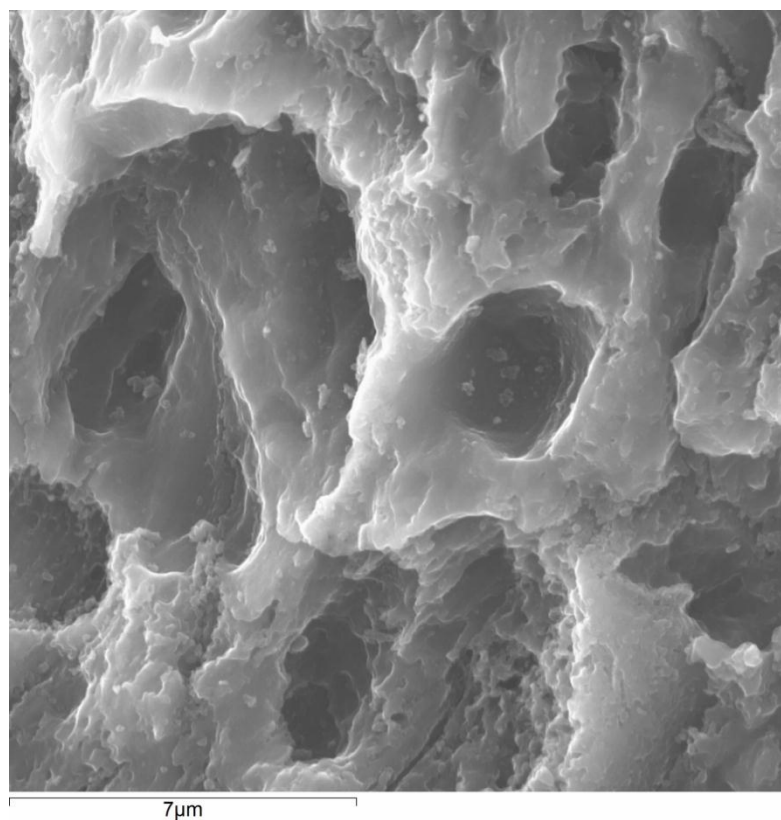


Рис. 2.17. Образец 4-4-21/7. Увеличенный участок поверхности кристалла импактного алмаза. Хорошо видна тонкослоистая структура.

Исследование кристаллов импактного алмаза методом КР-спектроскопии показало, что по соотношению интенсивности полос КР-спектров лонсдейлита и алмаза [Чепуров и др., 2021] содержание лонсдейлита в затравках 1 типа варьировало от 0 до 25 % (табл. 2.2, рис. 2.18).

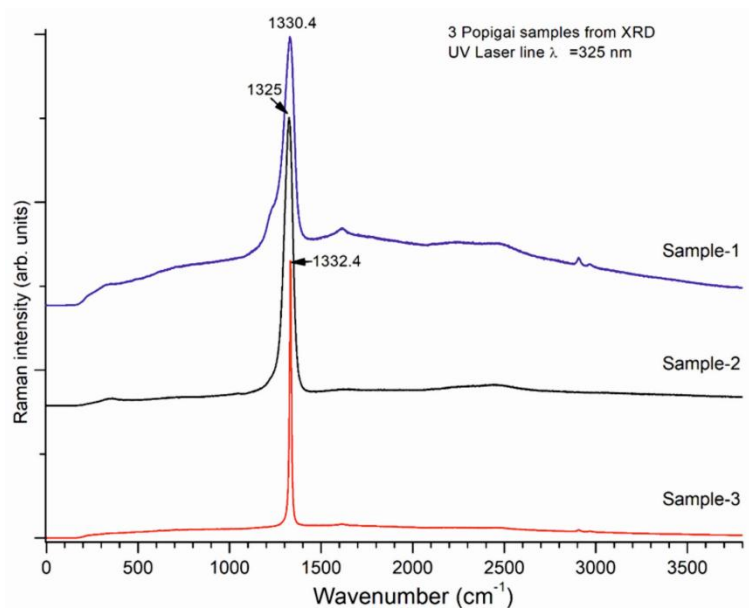


Рис. 2.18. Данные КР-спектроскопии представительных образцов кристаллов импактного алмазов 1 типа: образец № 1 содержит повышенное количество лонсдейлита, № 2 – меньше. Образец № 3 представлен практически чистым алмазом (Таб. 2.2.).

Таблица 2.2.

Данные КР-измерений трех представительных образцов кристаллов импактного алмаза 1 типа (Попигайская астроблема). Длина волны УФ лазера $\lambda = 325 \text{ nm}$.

Параметр	Образец-1 (w1)	Образец-2 (w2)	Образец-3 (w3)
Основная полоса КР (cm^{-1})	1330.4	1325	1331.7
Ширина основной полосы (cm^{-1})	65	56	10.8
Содержание лонсдейлита, (мол.%)	25 ± 5	16 ± 5	0

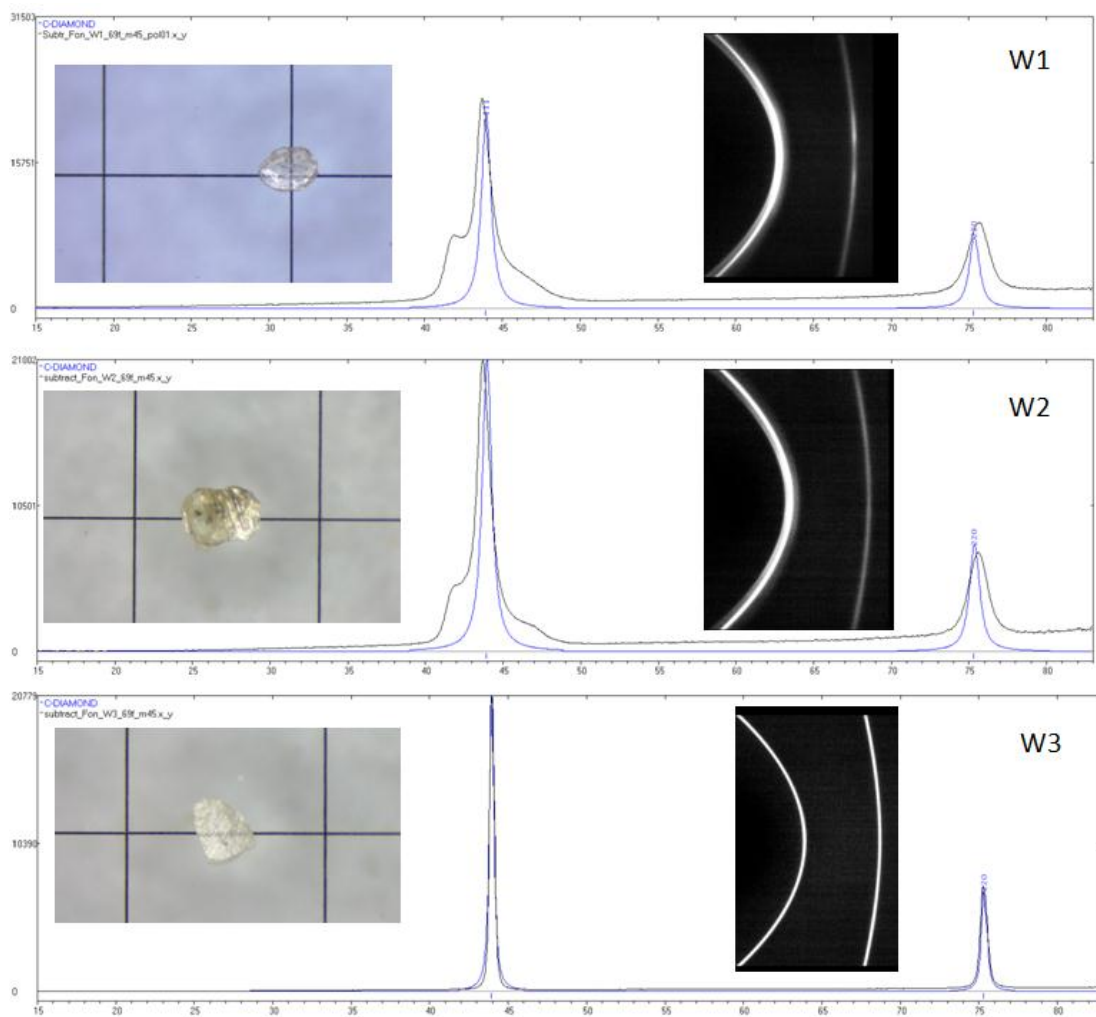


Рис. 2.19. Внешний вид и XRD-анализы исходных представительных образцов импактных алмазов 1 типа. W1 и W2 – образцы с невысоким содержанием лонсдейлита, кристалл W3 “молочно-белого” цвета практически не содержит лонсдейлит.

На рисунках 2.20-2.26 представлены примеры КР-спектров образцов кристаллов импактного алмаза Попигайской астроблемы, использованных в работе, в которых зафиксировано различное количество лонсдейлита.

Таблица 2.3.

Данные КР- измерений образцов кристаллов импактного алмаза 1 типа.

п/п	рис. №	№ образца	Среднее содержание лонсдейлита (мол.%)
1.	2.20	4-4-21/1	23.6 %.
2.	2.20	4-4-21/2	21.3 %
3.	2.21	4-4-21/3	23.9 %
4.	2.22	4-4-21/4	13.6 %
5.	2.23	4-4-21/5	15.6 %
6.	2.24	4-4-21/6	21.0 %
7.	2.26	4-4-21/7	20.2 %.

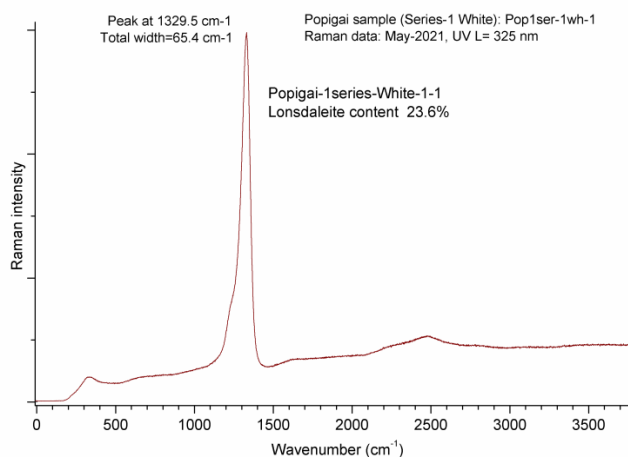


Рис. 2.20. Образец № 4-4-21/1. В образце зафиксировано среднее содержание лонсдейлита – 23.6 мол.%.

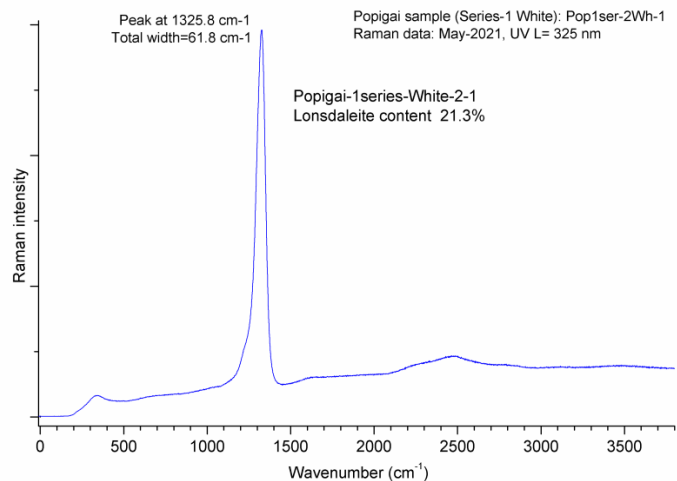


Рис. 2.21. Образец № 4-4-21/2. В образце зафиксировано среднее содержание лонсдейлита – 21.3 мол. %.

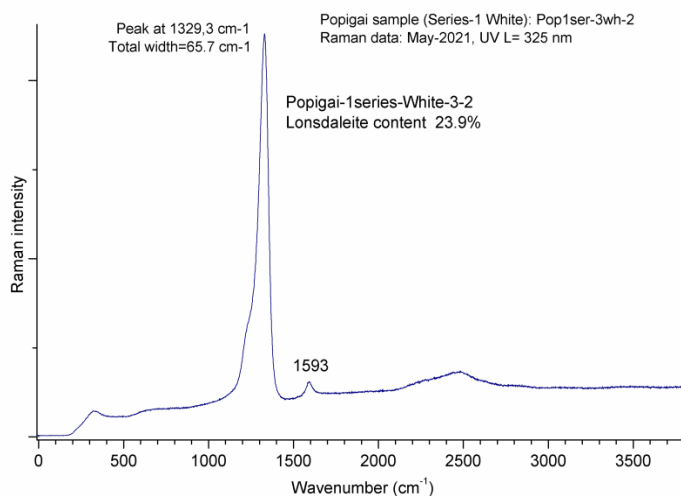


Рис. 2.22. Образец № 4-4-21/3. В образце зафиксировано среднее содержание лонсдейлита – 23.9 мол. % и небольшое количество графита.

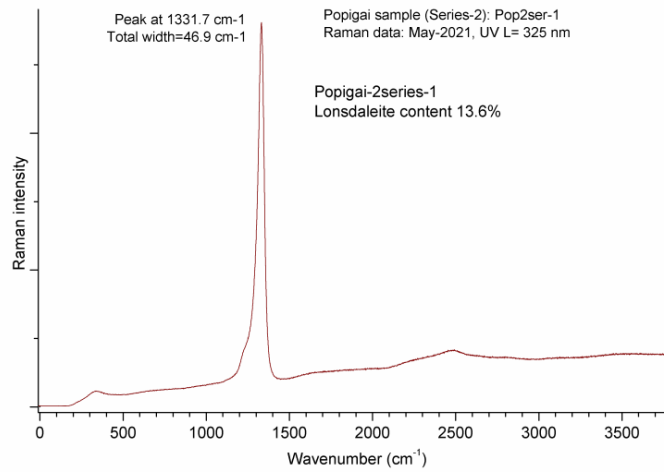


Рис. 2.23. Образец № 4-4-21/4. В образце зафиксировано низкое содержание лонсдейлита – 13.6 мол.%.

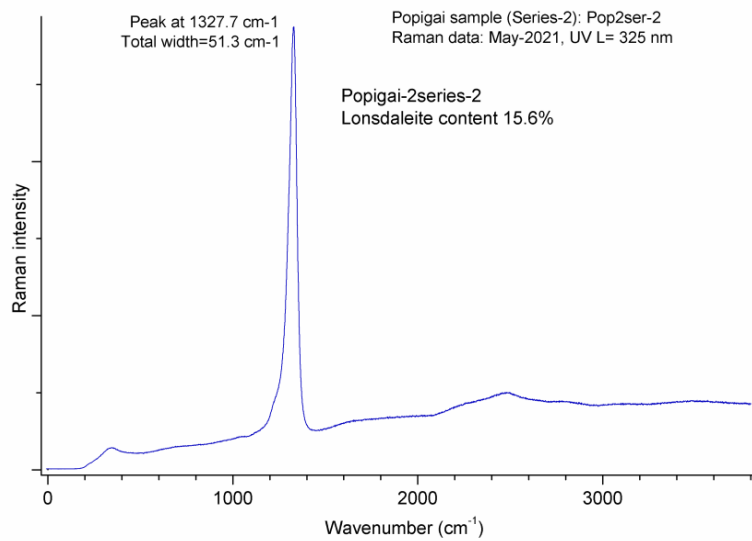


Рис. 2.24. Образец № 4-4-21/5. В образце зафиксировано низкое содержание лонсдейлита – 15.6 %.

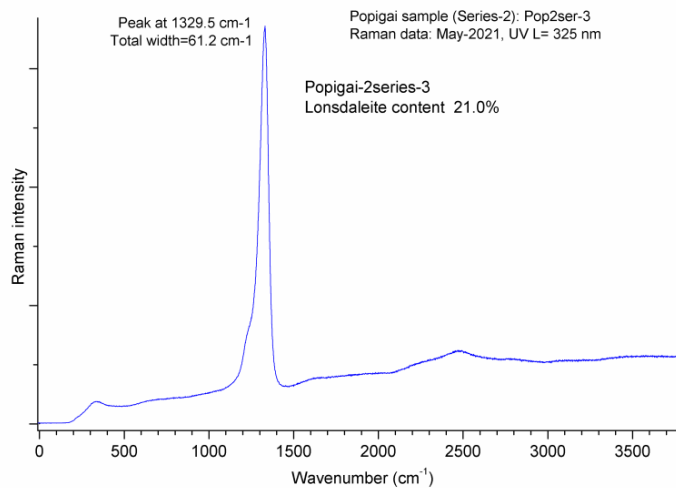


Рис. 2.25. Образец № 4-4-21/6. В образце зафиксировано среднее содержание лонсдейлита 21 мол.%.

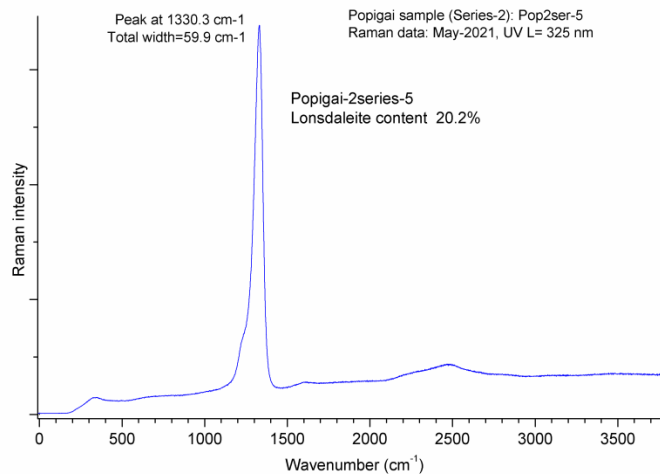


Рис. 2.26. Образец № 4-4-21/7. В образце зафиксировано среднее содержание лонсдейлита – 20.2 мол.%.

2.7.2. Затравочные кристаллы импактного алмаза Попигайской астроблемы 2 типа

Затравки 2 типа имели темно-серый до черного цвет и по данным КР-спектроскопии и XRD-анализа совместно с алмазом и лонсдейлитом содержали графит. По данным XRD-анализа образцы импактных алмазов Попигайской астроблемы различаются по соотношению алмаз – лонсдейлит – графит, причем это можно обнаружить даже в отдельных участках паракристаллов, что вероятнее всего обусловлено кратковременностью мартенситного перехода графит-алмаз.

Фрагменты кристаллов импактного алмаза, как правило, имели неправильную форму и размер от 0.1 до 1 мм (табл. 2.4; рис. 2.27). Поверхность импактного алмаза (парамарфозы по графиту) при неполном переходе в кубический алмаз, то есть содержащей как лонсдейлит, так и остаточный графит, не является плоской, а представляет собой частично гофрированную поверхность с изгибами. Характерными в таких импактных алмазах являются полосы, имеющие отличающиеся углы наклона к поверхности парамарфозы.

По данным КР-спектроскопии (рис. 2.30-2.33) и XRD-анализа образцы 2 типа содержали кубическую фазу (алмаз), графит и 40-55 % лонсдейлита.

Таблица 2.4.

Представительные образцы кристаллов (фрагментов) импактного алмаза Попигайской астроблемы 2 типа

п/п	рис. №	№ образца	Характеристика образца
1.	2.28.	4-4-21/8	Фрагмент кристалла импактного алмаза.
2.	2.29.	4-4-21/9	Поверхность кристалла импактного алмаза
3.	2.30.	4-4-21/8	Увеличенный участок поверхности кристалла импактного алмаза рис.2.28.

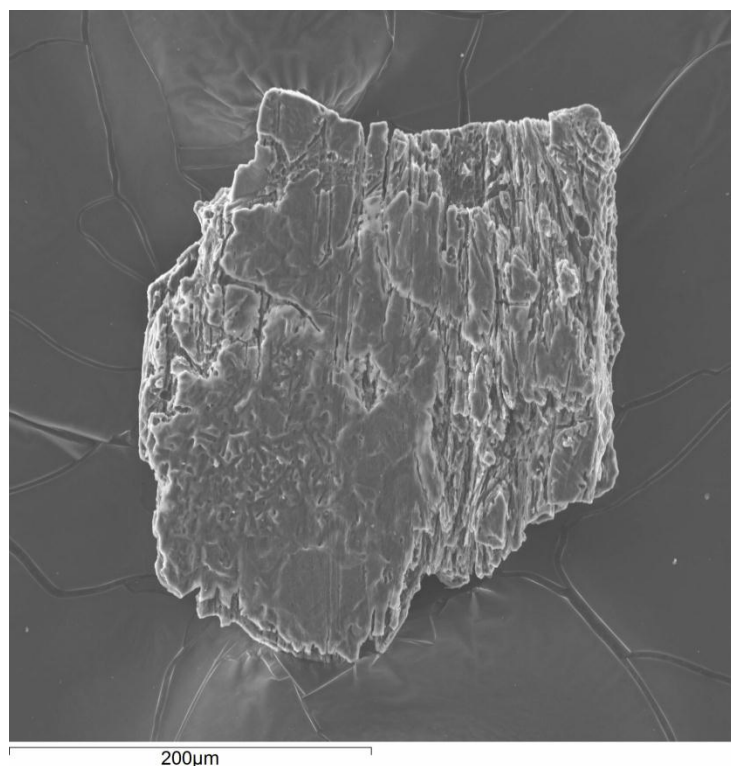


Рис. 2.27. Образец 4-4-21/8. Фрагмент кристалла импактного алмаза 2 типа. Паракристалл имеет иррегулярные контуры, поверхность пластины осложнена многочисленными бороздами (каналами) и ямками травления.

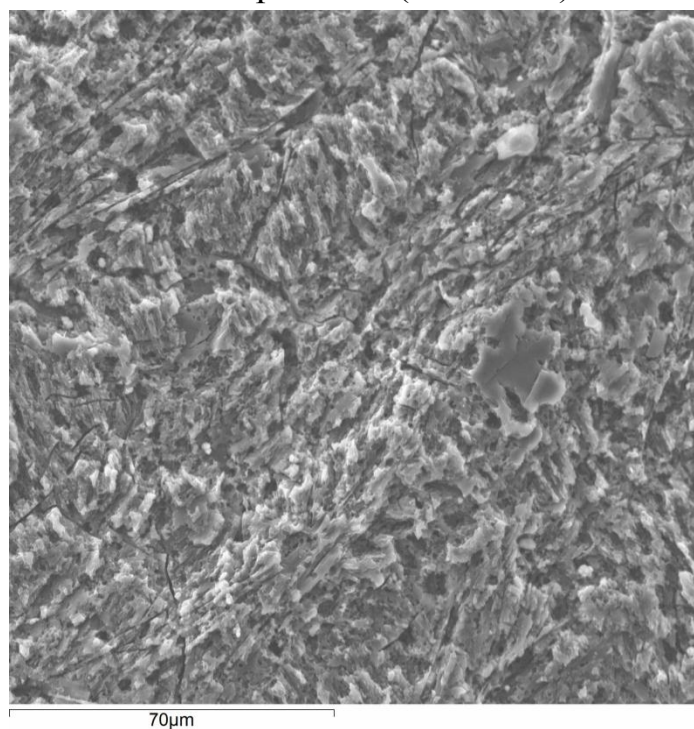


Рис. 2.28. Образец 4-4-21/9. Поверхность кристалла импактного алмаза 2 типа.

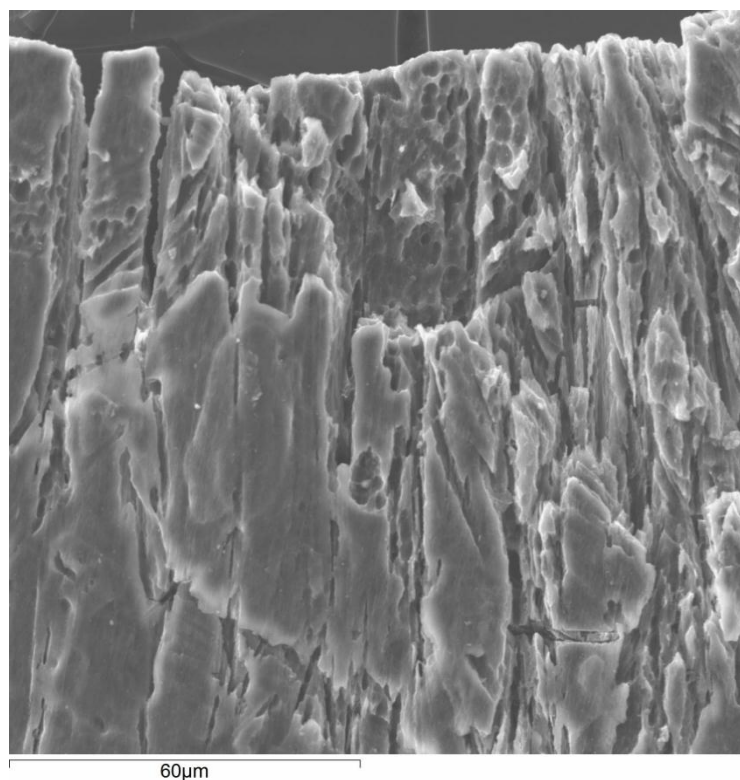


Рис. 2.29. Образец 4-4-21/8. Увеличенный участок поверхности кристалла импактного алмаза 2 типа. (рис. 2.27).

Таблица 2.5.

Данные КР- измерений образцов импактных алмазов 2 типа.

п/п	рис. №	№ образца	Среднее содержание лонсдейлита
1.	2.30.	4-4-21/9	42.7 мол. %
2.	2.31	4-4-21/8	53,2 мол. %
3.	2.32.	4-4-21/10	40.8 мол. %

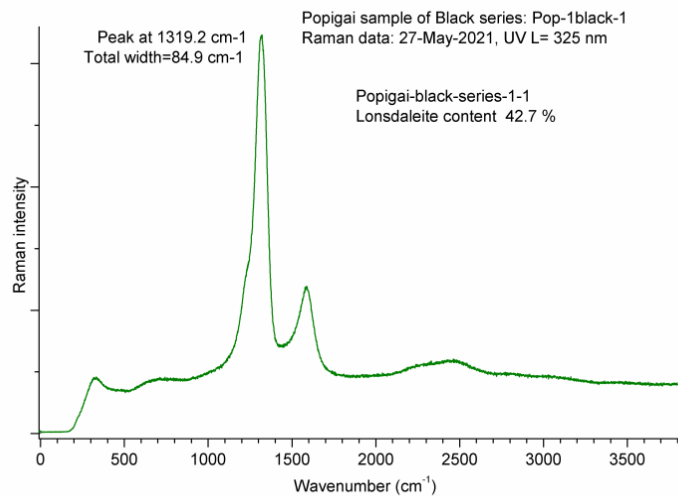


Рис. 2.30. Образец 4-4-21/9а. В образце зафиксировано высокое содержание лонсдейлита – 42,7 мол. % и четкая линия графита.

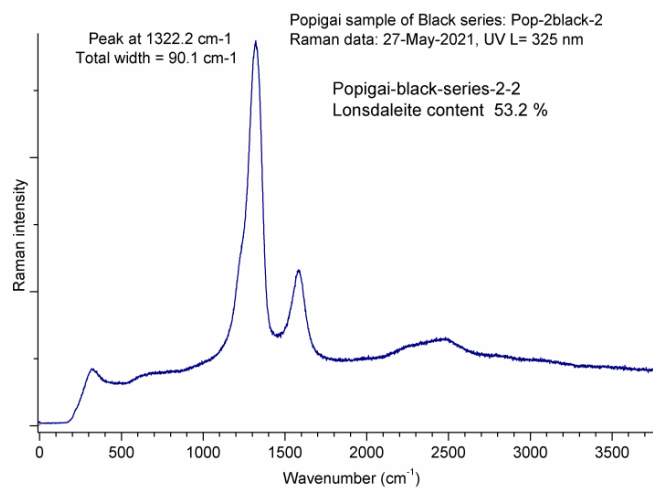


Рис. 2.31. Образец 4-4-21/8. В образце зафиксировано высокое содержание лонсдейлита – 53,2 мол. % и четкая линия графита.

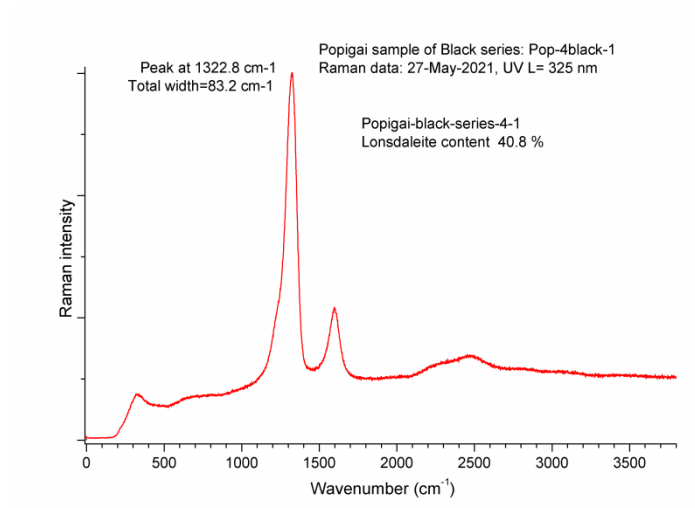


Рис. 2.32. Образец 4-4-21/10. В образце зафиксировано высокое содержание лонсдейлита – 40.8 мол. % и четкая линия графита.

Глава 3.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ Fe-C-S (СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ 1 мас.% ПО ОТНОШЕНИЮ К ЖЕЛЕЗУ)

3.1. Металл-сера-углеродные системы в природных объектах и эксперименте.

Включения сульфидов в алмазах из кимберлитов считаются одними из самых распространенных типов включений [Sharp, 1966; Соболев, 1974; Ефимова и др., 1983; Meyer, 1987; Буланова и др., 1990; Bulanova et al., 1996; Aulbach et al., 2009; Smit et al., 2010; Palot et al., 2013]. Обычно, сульфидные включения в алмазах представлены пирротинном, железоникелевым моносульфидным твердым раствором, реже – пентландитом или виоларитоподобной фазой. Полифазные включения представлены ассоциацией пирротин ± пентландит ± халькопирит или виоларитоподобная фаза, реже пирит, джерфишерит [Буланова и др., 1990]. Интересно отметить, что в алмазах ультраосновного парагенезиса в сульфидах содержание Ni от 13 мас.% и более, в то время как в алмазах эклогитового парагенезиса они содержат Ni менее 10 мас.%. [Ефимова и др., 1983; Deines, Harris, 1995; Aulbach, et al., 2009; Palot et al., 2013]. Наблюдается различие содержания Os и Re: сульфиды из алмазов эклогитового парагенезиса имеют относительно низкое содержание Os и высокое Re, то время как для сульфидов из алмазов перидотитового парагенезиса характерна обратная зависимость [Pearson et al., 1999; Westerlund et al., 2004; 2006; Smit et al., 2010].

Широкое распространение сульфидов в виде включений как в алмазах, так и в минералах спутниках алмаза свидетельствует о том, что сульфиды принимают важное участие в генезисе алмаза. Ряд исследователей [Marx, 1972; Haggerty, 1986; Буланова и др., 1990; Bulanova, 1995; Smit et al., 2016] считают, что наличие сульфидов в алмазах подтверждает гипотезу образования алмазов из расплава сульфидного состава в мантии Земли.

Как известно, геологически обоснованными P-T параметрами для алмазаобразования являются давления 5-6 ГПа и температуры порядка 1300-1400°C. Экспериментальные исследования систем сульфид-С показали, что при давлениях 5-6 ГПа и температурах 1200-1600°C кристаллизуется только графит [Wentorf, 1974; Чепуров и др., 1994а; Литвин и др., 2002; Пальянов и др. 2003; Шушканова, Литвин, 2005; 2008]. Для синтеза и роста кристаллов алмаза в сульфидном расплаве требуются более высокие температуры и давления.

В работе А.И. Чепурова с соавторами [Чепуров и др., 1994] приведены данные о синтезе алмаза в системе Fe-Ni-S-C при P – 5.5 ГПа и T – 1350°C только при доэвтектическом содержании серы ($\text{Ni}_{0.55}\text{Fe}_{0.28}\text{S}_{0.15}$), в заэвтектической области при тех же параметрах кристаллизовался графит. Было установлено, что введение серы в расплав переходного металла резко снижает каталитическую способность металлического расплава по отношению к алмазу и графиту. В последствии, идея кристаллизации алмаза в системах Me-S-C с небольшими концентрациями серы (2-15 мас.%) получила развитие в работах [Чепуров и др., 2009; Жимулев и др., 2012; 2013; 2016; Fang et al., 2019; Palyanov et al., 2020].

В исследовании [Жимулев и др., 2013] сообщается о получении алмаза с низким содержанием азота в системе Fe-C с введением в систему элементарной серы в количестве 5 мас.% по отношению к железу.

В мировой практике, при выращивании искусственных алмазов типа Па и Пв методом HPHT применяют так называемые геттеры азота: Al, Ti, Zr, Hf [Strong, Wentorf, 1991; Sumiya, Satoh, 1996]. Считается, что эти химические элементы связывают азот в нитриды, однако с другой стороны, в научной литературе нами не обнаружено описания нитридов (например, нитрида титана) [Burns et al., 1999] в виде включений в искусственных алмазах. Есть предположение, что образующиеся во время проведения эксперимента нитриды, при снятии P-T параметров эксперимента, формируют короткоживущие кластеры [Burns et al., 1999].

Периодически появляются сообщения об использовании в качестве геттера азота новых элементов и соединений. В работе [Liu et al., 2011] сообщается об использовании Zn в качестве геттера азота в системах Fe-C и Fe-Ni-C. Введение 1-10 мас.% Zn в систему Fe-C позволяет получить бесцветные кристаллы алмаза. В последнее время в качестве геттера азота стали использовать Mg [Lisakovskiy et al., 2018]. Л. Динг [Ding et al., 2020] с соавторами указывает, что введение в Fe-Ni-C пентагидрата силиката магния ($Mg_2Si_3O_8 \cdot 5H_2O$) приводит к снижению содержания одиночных азотных C-центров от 170 ppm (в системе без $Mg_2Si_3O_8 \cdot 5H_2O$) до 70 ppm при $Mg_2Si_3O_8 \cdot 5H_2O$ 5 мас.%. В работе [Chen et al., 2017] приводятся данные о получении алмазов типа IIa в системе Fe-Ni-C с введением в нее серы. В данной работе в систему, помимо серы так же вводили и Ti в качестве геттера азота, который широко используется при росте безазотных синтетических алмазов, например, [Strong, Wentorf, 1991; Sumiya, Satoh, 1996].

В данной главе представлены результаты исследований кристаллов алмаза, выращенных в системе Fe-C-S при 6 ГПа и 1450 °C с исходным содержанием серы 1 мас.% по отношению к железу.

3.2. Эксперименты по росту кристаллов алмаза в системе Fe-C-S с концентрацией серы 1 мас.% по отношению к железу.

Для экспериментов в данной системе, была использована «перевернутая» сборка ЯВД (рисунок 2.5, глава Методика, стр. 36). Такой выбор экспериментальной исследовательской капсулы обусловлен следующими соображениями: верхняя часть капсулы наиболее обогащена флюидной фазой, кроме того из-за разности плотностей расплава металла и алмаза, в верхнюю часть капсулы всплывают и образующиеся спонтанные кристаллы алмаза (рис. 3.1). В нижней (горячей зоне) части капсулы располагается источник углерода (графит), после достижения параметров эксперимента, происходит переход графита в алмаз. P-T параметры роста

алмазов в опыте составляли: 6.0 ± 0.2 ГПа, $1450 \pm 25^\circ\text{C}$. Продолжительность экспериментов составляла 5 часов.

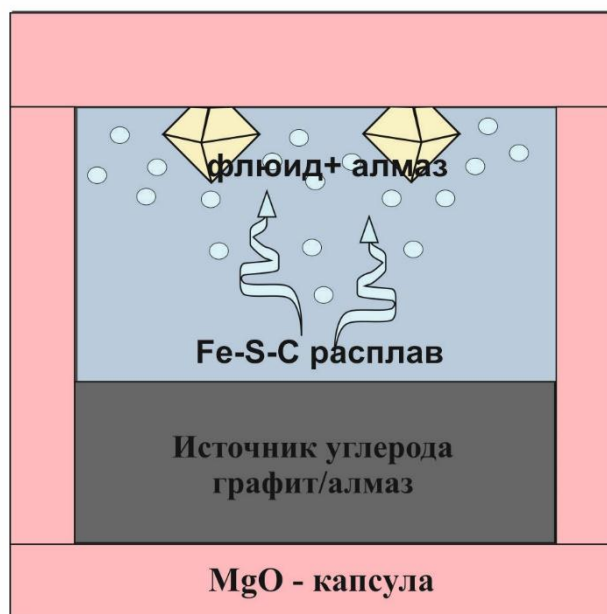


Рис. 3.1. Принципиальная схема экспериментальной капсулы из MgO.

Образовались наросты перекристаллизованного алмаза на затравочных кристаллах в верхней части капсулы, кроме этого обнаружены всплывшие кристаллы алмаза. В результате экспериментов были выращены бесцветные кристаллы алмаза размером до 1 мм. Все алмазы прозрачные, однако в объеме кристаллов имеются включения ростовой среды.

Для оценки концентрации азотных дефектов и более детальных исследований были выбраны два кристалла алмаза Д-1 и Д-2 (рис. 3.2, 3.3). Образец Д-1 представляет собой практически чистый кристалл, тогда как Д-2 содержит многочисленные включения. В то же время кристалл Д-1 представляет собой остросереберный кристалл октаэдрического габитуса с почти плоскими гранями, а кристалл Д-2 имеет ярко выраженные каверны и блочные микроструктуры на гранях $\{111\}$ (рис. 3.4). Они представляют собой уплощенные кристаллы размером 1 мм и толщиной 0.35 и 0.62 мм,

соответственно. Д-1 и Д-2 – практически бесцветные кристаллы (рис. 3.2, 3.3), тогда как типичным продуктом НРНТ синтеза в системе Fe-C без добавления серы являются интенсивно окрашенные в желтый цвет алмазы [Lisakovskiy et al. 2018].

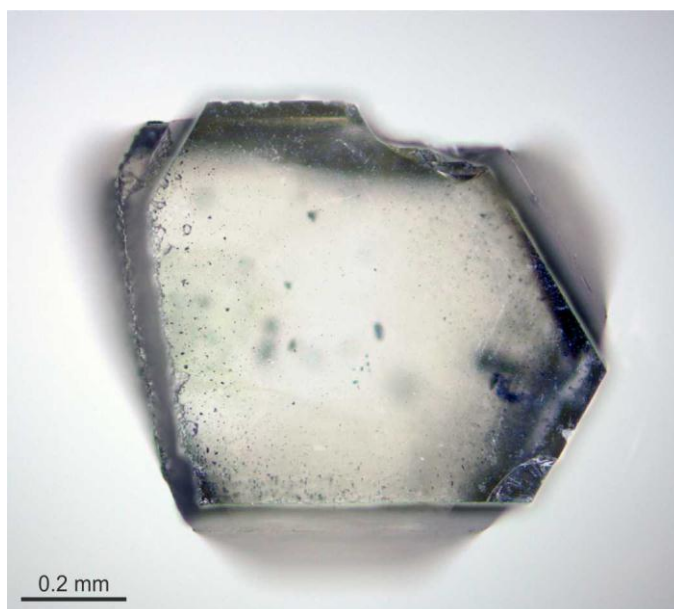


Рис. 3.2. Кристалл алмаза Д-1, выращенный в системе Fe-C-S при 6 ГПа и 1450°C с исходным содержанием серы 1 мас.% по отношению к железу.

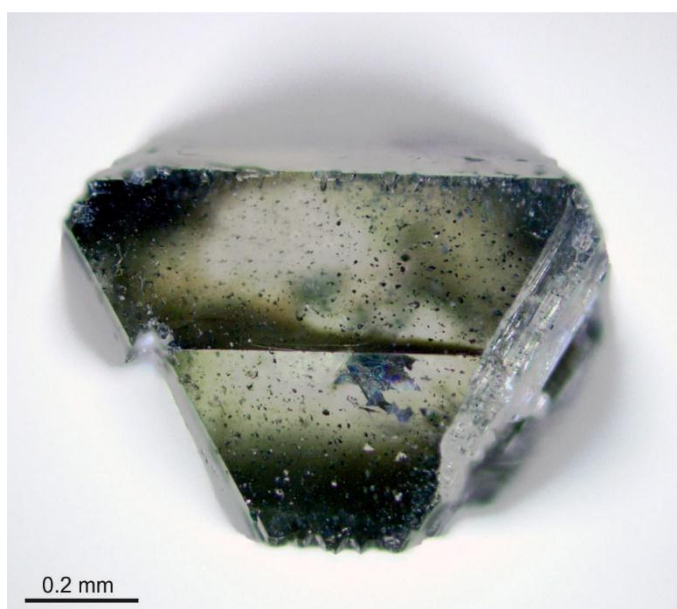


Рис. 3.3. Кристалл алмаза Д-2, выращенный в системе Fe-C-S при 6 ГПа и 1450°C с исходным содержанием серы 1 мас.% по отношению к железу.

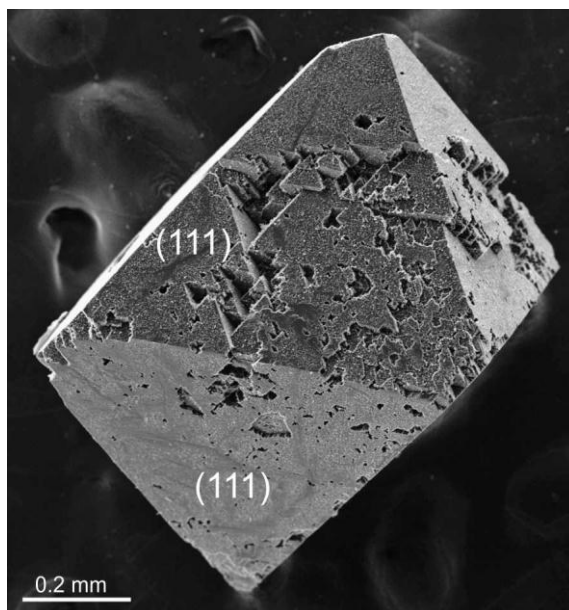


Рис. 3.4. Микрорельеф поверхности кристалла Д-2 представлен блочными структурами и многочисленными кавернами на гранях {111}. (СЭМ- изображение).

Изучение химического состава ростовой системы после эксперимента в аншлифе закаленного сплава показало наличие следующих фаз: карбидов железа Fe_3C и Fe_7C_3 , сульфида железа FeS и твердого раствора углерода в железе (рис. 3.5). Присутствие сульфида железа подтверждает наличие серы в ростовой системе на протяжении всего эксперимента. Сплав имеет закалочную структуру, характерную для системы Fe-C-S [Gromilov et.al., 2019]. Выделения сульфидов идентифицированы в образцах в небольшом количестве в основном в интерстициях между зёрнами карбидов и металлического сплава. Химический состав сульфида соответствует пирротину.

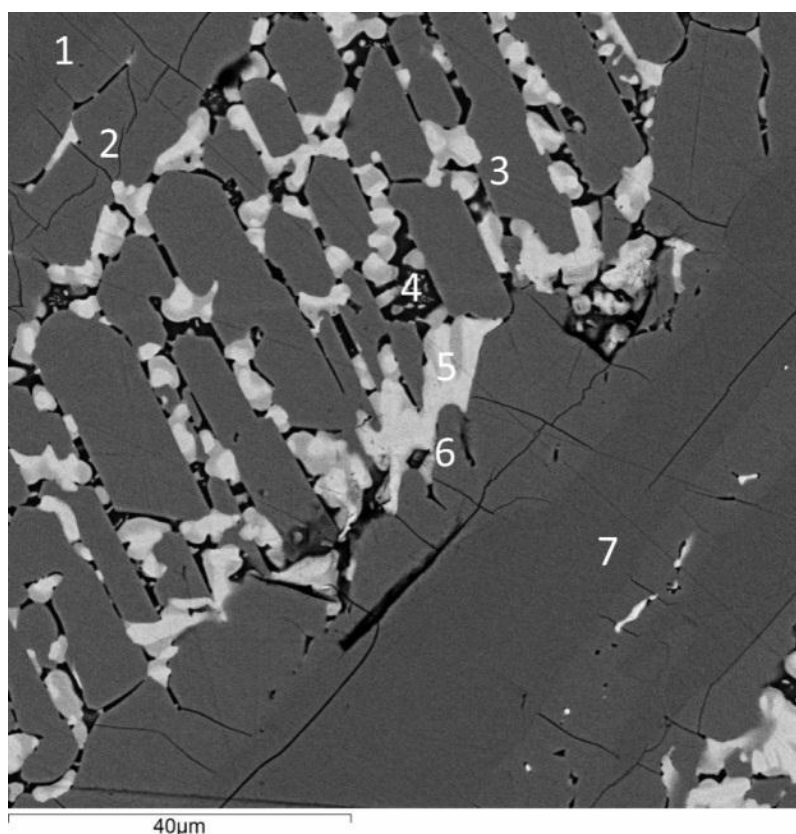


Рис. 3.5. Микрофотография застывшего сплава, полученного в системе Fe-C-S (содержание серы 1 мас. % отношению к железу). 1,7- карбид Fe_7C_3 ; 2,3,6 - карбид Fe_3C ; 4- пирротин; 5- твердый раствор углерода в железе.

3.3. Комплексное изучение азотных центров в выращенных кристаллах алмазах.

3.3.1. Исследование синтезированных кристаллов алмаза методом ИК-спектроскопии.

Из пиков поглощения, характерных для основных азотных дефектов, в спектрах дифференцируется только пик 1344 см^{-1} , связанный с одиночными замещающими углерод атомами азота в структуре алмаза (С-дефектами). Исследование синтезированных кристаллов алмаза методом ИК-спектроскопии показало наличие в однофононной области наложенного широкого горбообразного поглощения, вероятно, связанного с наличием включений, фиксируемых в объеме кристаллов.

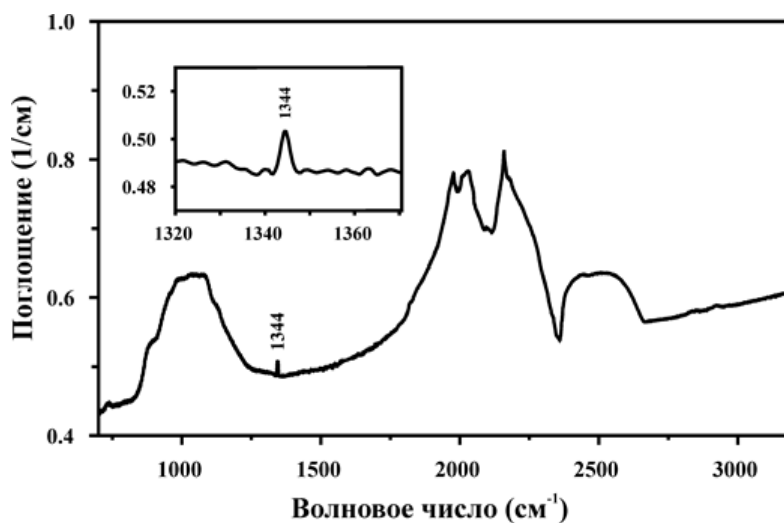


Рис. 3.6. ИК-спектр поглощения алмаза, выращенного в системе Fe-C-S. Спектр характеризуется присутствием горбообразного поглощения в области $850\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ (вследствие наличия включений ростовой среды в кристалле), а также пика 1344 см^{-1} малой интенсивности, связанного с изоморфной примесью одиночного азота (28-33 ppm).

Все проведенные оценки концентрации одиночного азота в различных областях кристаллов находятся в интервале 28-33 ppm и указывают на равномерность его распределения в кристаллах. Признаков других форм азота, включая парный агрегированный азот (A-дефекты), в спектрах не обнаружено. Отсутствие азота в агрегированной форме, кинетика образования которого известна [Taylor et al., 1996], согласуется с небольшой продолжительностью и относительно невысокими температурами роста данных кристаллов.

Содержание азота в полученных в эксперименте кристаллах алмаза соответствует верхней границе по содержанию азота в кристаллах алмаза типа IIa.

3.3.2 Исследование синтезированных кристаллов алмаза методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР)

Спектроскопия комбинационного рассеяния обычно используется в повседневной практике для характеристики и идентификации различных фаз углерода в алмазных пленках и других структурах. На рис. 3.7 представлены КР- спектры для образцов Д-1 и Д-2, снятые при возбуждении 532 нм при 300К (а, б) и 80К (с). В этих спектрах преобладает узкая одиночная линия около 1332 см^{-1} , характерная для кубического алмаза и интерпретируемая как трижды генерируемые ТО (X) фононы симметрии F2g [Zaitsev, 2001]. В справочниках для монокристаллов природного или синтетического НРНТ алмаза указывается обычно положение максимума 1332.5 см^{-1} (4×10^{13} Гц, 165 мэВ) [Zaitsev, 2001]. В природных алмазах разного происхождения линия R находится в диапазоне от 1331 до 1346 см^{-1} [Huong, 1991]. В частности, однократное замещение азота вызывает сдвиг этой линии на $+1$ до $+2\text{ см}^{-1}$ при концентрации $2 \times 10^{20}\text{ см}^{-3}$ [Nachalnaya et al., 1994]. Для кристаллов алмаза Д-1 и Д-2 линии R расположены при 1333.3 и 1332.5 см^{-1} , соответственно. Для совершенных природных алмазов полная ширина на полувысоте (FWHM) может составлять всего 1.5 см^{-1} . Для кристаллов алмаза Д-1 и Д-2 значения FWHM составляют 2.8 и 3.6 см^{-1} , соответственно. Таким образом, эти образцы представляют собой кристаллы алмаза НРНТ, содержащие относительно небольшое количество дефектов. Справа от линии F2g имеется более широкая линия около 1425 см^{-1} (рис. 3.7а). В литературе широкая полоса D с максимумом в диапазоне 1310 - 1450 см^{-1} обычно ассоциируется с неалмазными углеродными фазами: неупорядоченным или нанокристаллическим графитом, неупорядоченным стеклоуглеродом, sp^3 -гибритизированными углеродными фазами и т.д. [Zaitsev, 2001]. Изучение температурной зависимости этой полосы показало ее сильную температурную зависимость в исследованных кристаллах алмаза в отличие от линии F2g. Установлено, что интенсивность линии 1425 см^{-1}

увеличивается примерно в 80 раз при понижении температуры от 300 до 80К, а ее ширина уменьшается в 6 раз, от 118 до 19 см⁻¹ (от 14.5 до 2.4 мэВ). С другой стороны, столь сильная температурная зависимость характерна для узких линий, связанных с бесфононными переходами в спектрах люминесценции твердых тел при слабом электрон-фононном взаимодействии. Действительно, при возбуждении 532 нм положение линии КР 1425 см⁻¹ составляет 574.9 нм по шкале длин волн (рис. 3.7б, верхняя шкала), что хорошо согласуется с положением бесфононной линии (БФЛ) для центра NV0 в спектрах люминесценции алмаза [Zaitsev, 2001] Этот азотно-вакансионный комплекс в нейтральном состоянии заряда – один из основных точечных дефектов в алмазе (см. раздел 3.3.5) [Zaitsev, 2001].

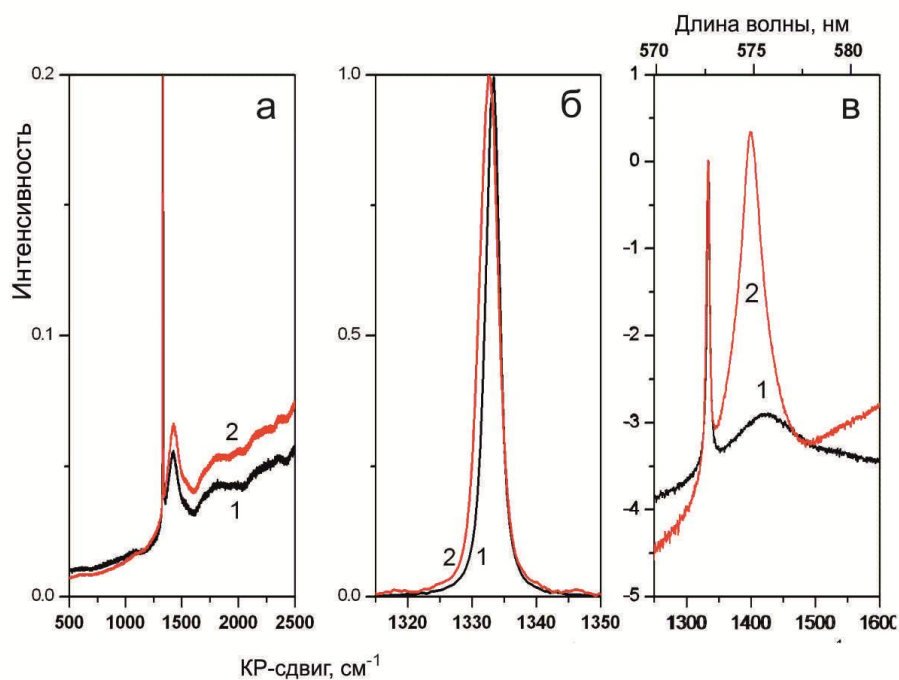


Рис. 3.7. (а) КР-спектры кристаллов алмаза Д-1 (1) и Д-2 (2) при возбуждении 532 нм, 300К; (б) Детализация КР-спектров с линией F2g кубического алмаза после вычитания связанного фона с люминесценцией; (в) Спектры КРС для образца D1 при 300 К (1) и 80 К (2) в логарифмическом масштабе.

3.3.3. Спектры поглощения синтезированных кристаллов алмаза в ультрафиолетовом (УФ), видимом и инфракрасном (ИК) диапазоне

Спектры поглощения, снятые при 300К для кристаллов алмаза Д-1 и Д-2, приведены на рис. 3.8. В спектрах отчетливо виден край основного поглощения алмаза вблизи 225 нм и достаточно сильное ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) поглощение в широкой полосе с максимум около 270 нм. Видно, что поглощение постепенно уменьшается с увеличением длины волны и появляется еще одна широкая полоса вблизи 360 нм. Спектры поглощения записывали с разрешением 0.5 нм при 80К, но тонкой структуры не обнаружено. Это поглощение аналогично известному для алмазов типа Ib с примесью азота в виде одиночных атомов замещения (С-центров) [Dyer et al., 1965]. Известно, что такие центры придают алмазам ярко-желтую и даже желто-зеленую окраску. Для оценки концентрации С-центров обычно используют поглощение в полосе 1135 см^{-1} или линии 1344 см^{-1} в среднем ИК-диапазоне. Известно, что УФ-поглощение гораздо более чувствительно к С-центрам по сравнению со средним ИК-диапазоном. Коэффициенты поглощения α при 270 нм и 1135 см^{-1} (8.8 мкм), взятые в (см^{-1}), связаны следующим соотношением [Chrenko et al., 1971]:

$$\alpha_{270} = 45 \alpha_{1135}$$

Как видно из рис. 3.8, поглощение в полосе 270 нм составляет около 100 см^{-1} и, таким образом, ожидаемое поглощение в полосе 1135 см^{-1} в среднем ИК-диапазоне составляет около 2 см^{-1} .

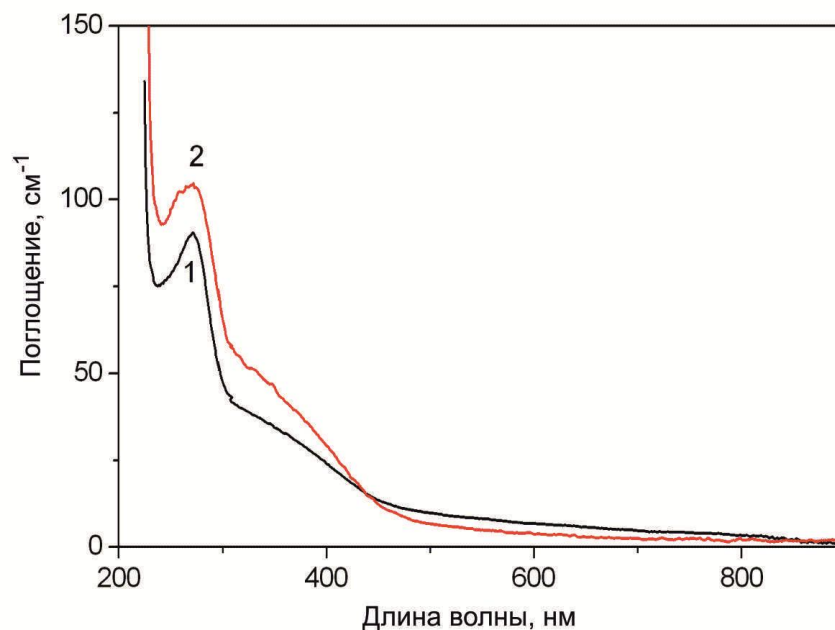


Рис. 3.8. Спектры поглощения кристаллов алмаза Д-1 и Д-2 (кривые 1 и 2, соответственно). $T=300\text{K}$. Разрешение 2 нм.

На рис. 3.9а представлены спектры поглощения в одно- и двухфононной областях среднего ИК-диапазона для образцов Д-1 и Д-2. Для сравнения на рис. 3.9б приведены спектры поглощения с наиболее характерными дефектами азота, взятые из [Zaitsev, 2001]. В двухфононной области ($1350\text{-}2700\text{ см}^{-1}$) спектры поглощения содержат интенсивные полосы 1975 , 2030 , и 2159 см^{-1} , относящиеся к кубическому алмазу [Zaitsev, 2001]. Что касается однофононной области ($500\text{-}1366\text{ см}^{-1}$), то здесь ситуация несколько иная. Хорошо известны зонные системы, относящиеся к наиболее распространенным центрам азота: С (одиночный замещающий азот), А (пара соседних центров С) и В (с наиболее широко используемой моделью кластера из четырех атомов азота, окружающих вакансию) [Zaitsev, 2001]. Это полосы 1098 , 1135 , 1280 , 1344 см^{-1} для центров С, полосы 480 , 1098 ,

1205, 1280 cm^{-1} – для А и полосы 781, 1010, 1098, 1175, 1333 cm^{-1} – для В-центров [Zaitsev, 2001]. Соответствующие системы полос показаны в спектрах (3)-(5) на рис. 3.9б. Одновременно с В-центрами выделяется интенсивная линия с положением максимума в области 1358-1380 cm^{-1} , которая присутствует в большинстве природных алмазов: эта линия связана с дефектами В', которые представляют собой пластинчатые образования в плоскости (100).

Видно, что спектры поглощения образцов Д-1 и Д-2, представленные на рис. 3.9а, существенно отличаются от спектров на рис. 3.9б. Здесь в однофононной области наблюдается широкая полоса 700-1300 cm^{-1} с максимумом около 1100 cm^{-1} . В то же время в спектрах присутствует несколько линий вблизи 1098, 1130, 1250, 1344 и 1512 cm^{-1} . Первая, вторая и четвертая линии из этого списка относятся к С-центрам [Zaitsev, 2001]. Точнее, концентрация С-центров определяется интенсивностью узкой линии 1344 cm^{-1} , которая составляет 1.1 и 0.9 cm^{-1} для образцов Д-1 и Д-2, соответственно (рис. 3.9а). Используя формулу $\text{NC (ppm)} = 22 \times \mu_{1344} (\text{cm}^{-1})$ от [Woods et al., 1990], где NC – концентрация азота в форме С, а μ_{1344} – поглощение в линии 1344 cm^{-1} , получаем концентрацию азота 24.2 и 18.8 ppm для алмазов Д-1 и Д-2, соответственно.

В настоящее время остается невыясненной природа доминирующей широкой бесструктурной полосы поглощения в диапазоне 700-1300 cm^{-1} с максимумом около 1100 cm^{-1} . Можно предположить наличие в исследованных кристаллах каких-то неизвестных дефектов. Другим примером широкополосного поглощения в среднем ИК-диапазоне являются импактные алмазы из Попигайской астроблемы, для которых также регистрируется широкополосное поглощение в диапазоне 800-1400 cm^{-1} с максимумом полосы 1230 cm^{-1} [Yelissev et al., 2013]. Характерная особенность этих алмазов заключается в том, что они представляют собой совокупность наноразмерных алмазных зерен и широкополосное поглощение

в однофононной области в среднем ИК-диапазоне связано с проявлением структурных дефектов.

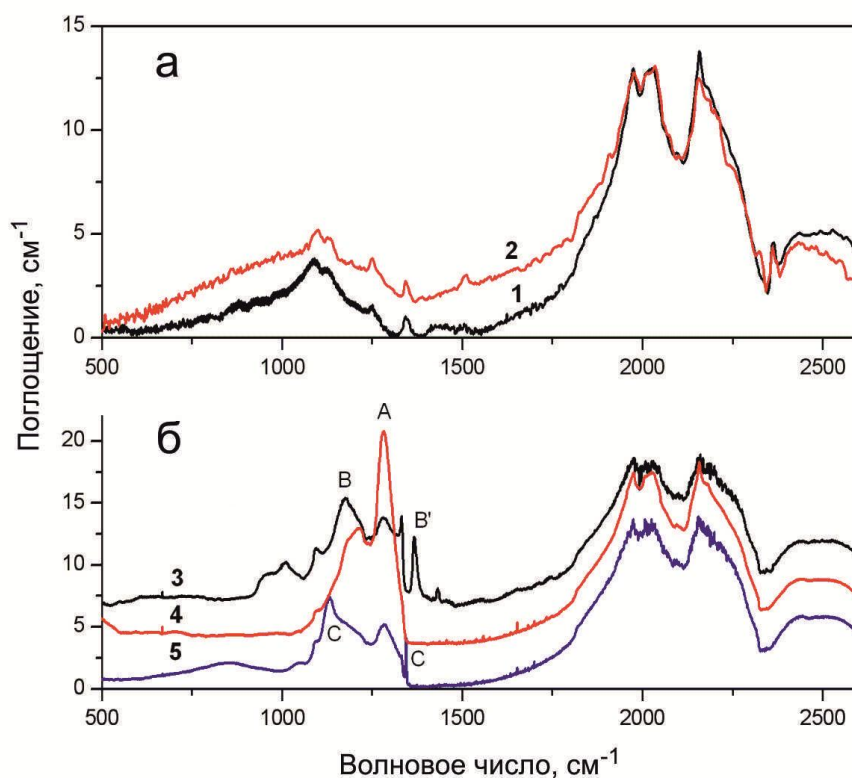


Рис. 3.9. (а) Спектры поглощения кристаллов алмаза Д-1 (1) и Д-2 (2) в одно- и двухфононной областях в среднем ИК-диапазоне. (б) Спектры для синтетического НРНТ-алмаза, содержащего С- (5) и А-центры (4), и природного алмаза с В- и В'-центрами (3) приведены для сравнения. Спектры 2 - 4 для удобства смещены вверх по ординате.

3.3.4. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) синтезированных кристаллов алмаза

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) обоих кристаллов очень похожи. На рис. 3.10 представлены спектры ФЛ образца Д-1, полученные при 80К, при возбуждении 325 нм (кривая 1) и 532 нм (2). В коротковолновой части этих спектров наблюдаются группы узких линий с основными при

339.7/353.4 нм и **572.7/613** нм, соответственно. Здесь компоненты, выделенные жирным шрифтом, соответствуют линиям КР F2g кубического алмаза, а более слабые компоненты соответствуют второму порядку спектров КР.

Видно, что при возбуждении УФ светом в спектрах ФЛ доминируют широкие полосы с максимумами 350, 410, 527 и 673 нм. Широкие полосы ФЛ в видимом диапазоне можно отнести к проявлению наноструктурированного аморфного углерода, возможно, во включениях [Rusli et al., 1995; Anguita et al., 2000]. Дополнительная широкая полоса в области 400 нм отмечается для аморфного углерода, полученного при разложении ксилола C₈H₁₀, [Xu et al., 2001]. Таким образом, широкополосная ФЛ в УФ-возбуждении в исследованных образцах Д-1 и Д-2 может быть связана с аморфным углеродом, содержащим азот. В то же время, в спектре ФЛ присутствуют также слабые узкие линии 503.2 нм (рис. 3.10, вставка) и 661 нм, а также достаточно интенсивная линия 574.9 нм.

Первая из этих линий относится к вибронной системе НЗ, которая связана с центром со структурой NVN или VNNV, где N – азот, V – вакансия [Zaitsev, 2001]. При возбуждении 532 нм наблюдается интенсивное излучение в двух хорошо выраженных системах с БФЛ при 574.9 нм и 637.0 нм (рис. 3.10, кривая 2). Эти системы связаны с азотно-вакансионными комплексами NV⁰ [Davies, 1979; Mohammed et al., 1982] и NV- [Loubser and Wyk 1977; Davies, 1994; Zaitsev, 2001], соответственно.

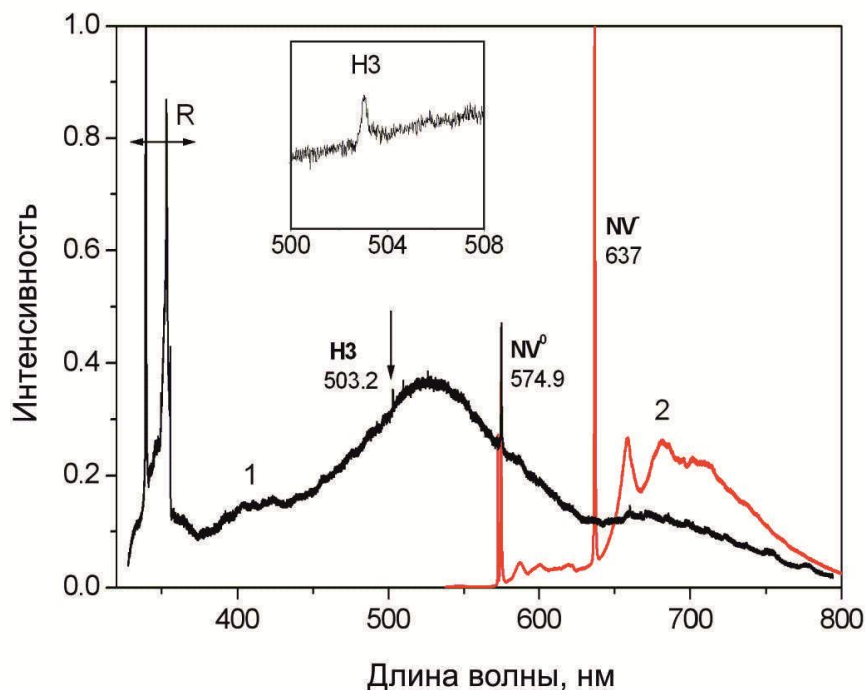


Рис. 3.10. Спектры ФЛ кристалла алмаза Д-1, полученные при 80К при возбуждении 325 нм (1) и 532 нм (2). Стрелка с буквой R показывает спектр комбинационного рассеяния при возбуждении 325 нм. На вставке показан фрагмент с линией поглощения H3.

3.4 Обсуждение и основные выводы.

Проведенное исследование показало, что при 6.0 ГПа и 1450°C введение небольшого количества серы в расплав Fe-C приводит к росту кристаллов алмаза октаэдрического габитуса. Следует отметить, что форма синтезированных кристаллов алмазов типична для технологии HPHT в системах Fe-Ni-Co. Каверны и блочные структуры на гранях {111} не являются доминирующим признаком, хотя и наблюдаются на некоторых кристаллах алмаза. Скорее всего, в нашем случае это связано с расположением кристаллов в верхней части ростовой камеры. Как уже было показано, механические примеси, присутствующие в металлическом

расплаве, могут существенно изменить морфологию растущего алмаза [Kanda, Oshawa, 1996; Cherpurov et al., 2020]. В данных экспериментах такими объектами могут быть мелкие частицы сульфидов и даже материалов ячейки, которые концентрируются в верхней части реакционного объема из-за значительно меньшей плотности по сравнению с металлом. Следует также учитывать влияние серы на изменение морфологии растущего алмаза [Palyanov et al., 2020], хотя в нашем эксперименте содержание S было значительно ниже, что, по нашему мнению, исключает развитие такого механизма.

Детальное исследование показало, что в полученных кристаллах синтетического алмаза примесный азот присутствует в основном в виде одиночных атомов, при этом часть атомов азота находится в виде азотно-вакансионных комплексов NV^0 и NV^- , и лишь незначительная часть находится в виде комплексов с участием нескольких (двух и более) атомов азота. В настоящее время системы на основе переходных металлов (Fe, Ni, Co)-C широко используются в HPHT-индустрии для синтеза алмазов, [Zhimulev et al., 2016, Lysakovskii, 2014; Lysakovskii et al., 2020] и добавление нескольких процентов серы не увеличивает P-T параметры алмазообразования [Zhimulev et al., 2016]. Примечательно, что выращенные таким образом алмазы демонстрируют сильную люминесценцию азотно-вакансионных комплексов. Такие комплексы [Beveratos et al., 2001] рассматриваются сегодня как перспективные объекты для однофотонных источников излучения на основе алмаза [Oxborrow and Sinclair, 2005; Eisaman et al., 2011; Rogers et al., 2014]. Обычно для создания таких центров в алмазах необходимы дополнительные воздействия, такие как облучение быстрыми электронами (для создания вакансий) с последующим отжигом кристаллов при температурах выше 500°C , стимулирующим диффузию вакансий [Zaitsev, 2001].

Наиболее ценным результатом работы является эффект значительного снижения содержания общего азота в выращенных алмазах. Мы связываем это с наличием серы в среде. Показано, что введение 1 мас.% S в расплав Fe-C вызывает рост алмаза с пониженным содержанием азота. В таких условиях происходит переход от алмаза типа I к типу II (в рамках физической классификации) [Field, 1992]. При более высоком содержании серы общая примесь азота в алмазе еще больше снижается [Zhimulev et al., 2016], а рост кристаллов алмаза приостанавливается. С одной стороны, известно, что сера является элементом, практически не входящим в структуру алмаза. С другой стороны, сера может легко образовывать летучие соединения, особенно при высоких P-T. Подводя итог вышеизложенному, мы предлагаем объяснение механизма, благодаря которому сера действует как регулятор вхождения азота в алмаз. Основной причиной этого эффекта, на наш взгляд, является роль сверхкритического флюида, который всегда присутствует в экспериментах при высоких P-T: водяной пар, азот воздуха и другие газовые компоненты захватываются внутри камеры высокого давления при сборке. Ранее было установлено, что флюид из кристаллов алмаза, выращенных в системе металл-углерод-сульфид, имеет сложный состав с неорганическими и органическими соединениями, включая высокомолекулярные углеводороды и их кислородсодержащие производные [Zhimulev et al., 2015, Tomilenko et al., 2018].

При введении серы в эксперименте развивались два эффекта, которые можно описать следующим образом. Во-первых, данные газовой хромато-масс-спектрометрии показали, что в начале эксперимента сера реагирует с компонентами шихты, образуя кислородсодержащие соединения серы, составляющие около 70 отн.% всей флюидной фазы (рис. 3.11) [Tomilenko et al., 2018].

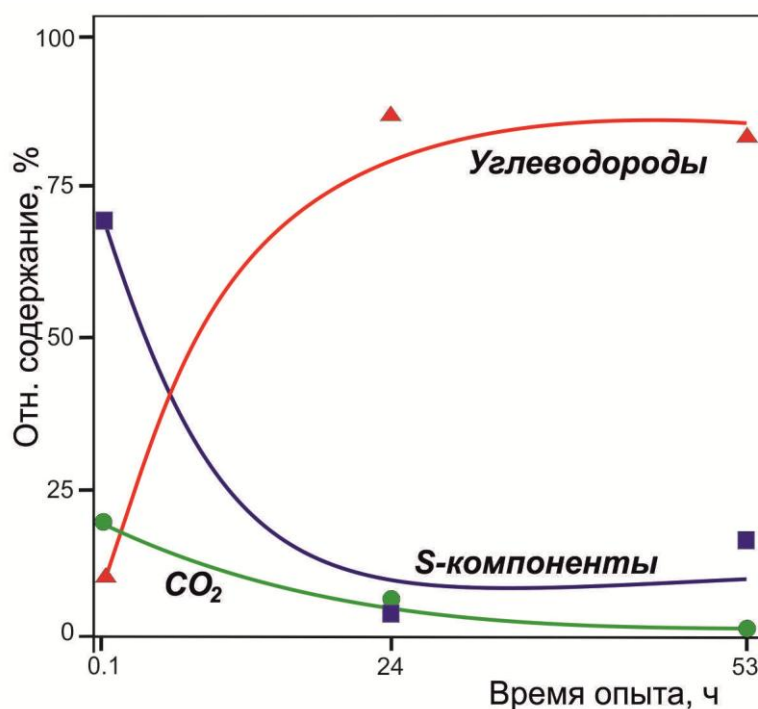


Рис. 3.11. График, демонстрирующий изменение пропорций компонентов флюидной фазы в ходе эксперимента при высоком давлении и высокой температуре.

Роль серы заключается в снижении f_{O_2} системы, а кислород связывается преимущественно в SO_2 . Уменьшается содержание CO_2 , H_2O и в результате образуется свободный водород. При этом образуются разнообразные углеводороды от метана (CH_4) до сложных производных, в том числе содержащих легкие элементы, такие как O, S и N. Важно отметить, что эти соединения становятся устойчивыми только в восстановленных условиях. По данным газовой хромато-масс-спектрометрии [Tomilenko et al., 2018] могут образовываться следующие азотсодержащие углеводороды: C_2H_3N , $C_2H_5NO_3$, $C_5H_8N_2$, C_5H_9N , $C_6H_6N_2O$, $C_6H_6N_4$, C_6H_7N . Поэтому содержание диссоциированного азота в металлическом расплаве значительно снижается по мере концентрации азота в компонентах сверхкритического флюида. Достоверность этого механизма была недавно подтверждена экспериментами по выращиванию бедного азотом алмаза в расплаве Fe-Ni с добавкой титана [Sonin et al., 2022].

Среди импактных алмазов Попигайской астроблемы встречаются апографитовые параморфозы желтоватого цвета [Kvasnytsya et al., 2016], что может являться признаком присутствия в алмазах примеси азота. Хотя данные ИК-спектроскопии указывают, что они либо не содержат азот, либо содержание азота ниже порога обнаружения в данном исследовании, то есть менее 20 ppm [Kvasnytsya et al., 2016]. Однако, изучение фотолюминесценции желтоватых параморфоз [Вальтер и др., 1992] свидетельствует о существовании в алмазах N-центров (N3 и H3).

Так же отмечают [Отчет по теме НИР: 2014], что изучение люминесценции импактных алмазов из Попигайской астроблемы показывает следующее. В спектрах ФЛ импактных алмазов доминирует свечение в широкой полосе 580 нм с бесфононной линией (БФЛ) 544.8 нм и полосы фиолетовая 410 нм при УФ возбуждении и синяя 440 нм при возбуждениях зона-зона и ионизирующем возбуждениях. Все они связываются со структурными дефектами. Времена затухания люминесценции при 5К не превышают 8 наносек, люминесценция тушится по закону Мота к 500К. Тонкая структура около 700 нм связывается с азотно-никелевыми центрами, наблюдается также люминесценция запрещенных по спину переходов Cr^{3+} , предположительно во включениях кварца (SiO_2). Присутствие азота доказывается по люминесценции азотно-вакансионных комплексов N3, H3, NV^0 и NV^- в некоторых образцах.

Предполагают [Kvasnytsya et al., 2016], что только эпитаксиальные ростовые формы импактных алмазов содержат примеси азота и их рост происходил на алмазном матриксе в присутствии газовой фазы после перехода графит – лонсдейлит – алмаз.

Первое защищаемое положение

Введение серы в систему Fe-C в количестве 1 мас.% не увеличивает P-T параметры роста кристаллов алмаза, но существенно снижает концентрацию примесного азота. Алмазы растут в виде прозрачных, почти бесцветных кристаллов с содержанием примесного азота в диапазоне 20-40 ppm. Азот в алмазах находится, в основном, в азотно-вакансионных комплексах в разных состояниях заряда (NV^0 , NV^-) и, в меньшей степени, в А и НЗ центрах.

Глава 4

ЗОНЫ РЕГЕНЕРАЦИИ НА КРИСТАЛЛАХ ИМПАКТНОГО АЛМАЗА ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ В КОНТАКТЕ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ Fe-Ni РАСПЛАВОМ

Взаимодействие расплавов переходных металлов на примере Fe-Ni расплавов с поверхностью кристаллов импактных алмазов Попигайской астроблемы, кроме решения фундаментальных проблем выращивания алмазов, имеет важное значение в практическом плане использования этих алмазов в инструментах, основанных на металлических связках.

4.1. Зоны регенерации на кристаллах импактного алмаза 1 типа

После экспериментов при давлении 5.5 Гпа и температуре 1450°C (табл. 4.1) при разных временных выдержках на исходных кристаллах импактного алмаза наблюдались наросты кристаллов кубической фазы углерода (алмаз) и были обнаружены участки, поверхность которых существенным образом изменилась после взаимодействия с металлическим расплавом. Такие зоны регенерации наиболее хорошо проявлены при переходе от части исходного кристалла, запрессованного в подложку и не имевшего контакта с металлическим расплавом, к той части кристалла алмаза, которая взаимодействовала с Fe-Ni расплавом. Обнаружено эпитаксиальное нарастание алмаза на поверхность апографитовых импактных пластин (затравочных фрагментов) лонсдейлитсодержащего алмаза как с исходно малым содержанием лонсдейлита, так и без лонсдейлита.

Общий вид типичного представительного образца с характерными зонами регенерации представлен на Рис. 4.1 и 4.2. Отчетливо проявлены следующие зоны: участок кристалла импактного алмаза, изолированного от металлического расплава (запрессован в инертное вещество подложки) с «микроямчатым рельефом» исходной затравки (зона A₁) → переходная зона

от исходной затравки к участку с признаками частичного растворения, где отсутствует «микроямчатый рельеф», но сохраняется исходная слоистая текстура (зона А₂) → зона регенерации поверхности кристалла импактного алмаза, где на тонкослоистой текстуре исходной затравки нарастают слои кубического алмаза с элементами огранки (зона Б) → зона нарастания агрегата мелкокристаллических индивидов кубического алмаза размером от первых и менее до десятков мкм (зона В) → зона роста сростка более крупных субиндивидов размером доли мм (зона Г).

Таблица 4.1

Условия проведения опытов по росту на затравках лонсдейлитсодержащих импактных алмазов Попигайской астроблемы

№ опыта	Р, ГПа± 0.2	Т, °С± 0.25	τ, час	L, мм	n	Продукты
4-22-20	5.5	1450	4,5	0.5-1.5	12	D
4-23-20	5.5	1450	7,0	-	9	-
4-27-20	5.5	1450	2.0	0.1-0.5	9	D
4-6-21	5.5	1450	4.5	0.5-0.15	9	D
4-20-21	5.5	1450	0.75	0.05-0.2	5	D

Примечание: Р- давление, Т – температура, τ – время опыта ^{x)}, L – размер новообразованных кристаллов, n – число затравок, D – алмаз.

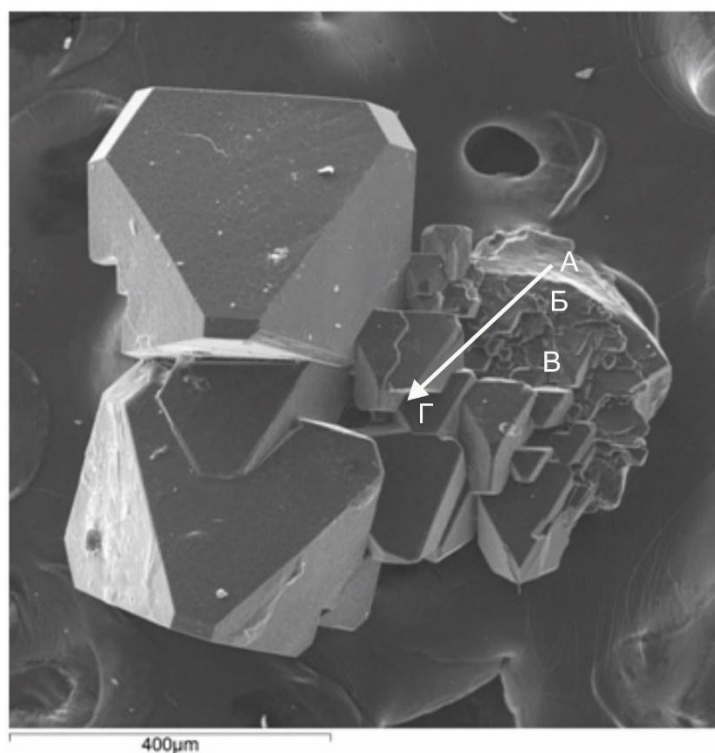


Рис. 4.1. Общий вид образца демонстрирует зоны регенерации: неизменная часть кристалла импактного алмаза постепенно переходит в наросты кристаллов кубического алмаза. Плоскость нарастания субоктаэдрическая. А, Б, В, Г – зоны регенерации и нарастания кристаллов алмаза.

В результате проведенных экспериментов, в которых в качестве затравочных кристаллов были использованы импактные алмазы Попигайской астроблемы, установлено нарастание кристаллов кубического алмаза. При 5.5 ГПа и 1450°C в течение 0.5-4.5 часа нарастающие кристаллы представлены кубической алмазной фазой (рис. 4.2, 4.3).

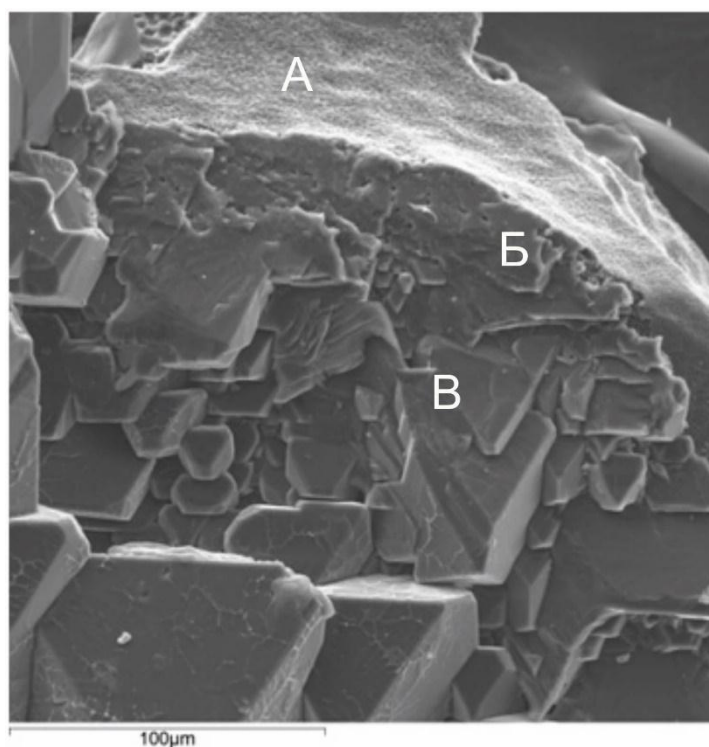


Рис. 4.2. Фрагмент образца, представленного на рис. 4.1: стрелкой показано направление перехода от зоны А (поверхность исходного импактного алмаза) к зонам Б, В.

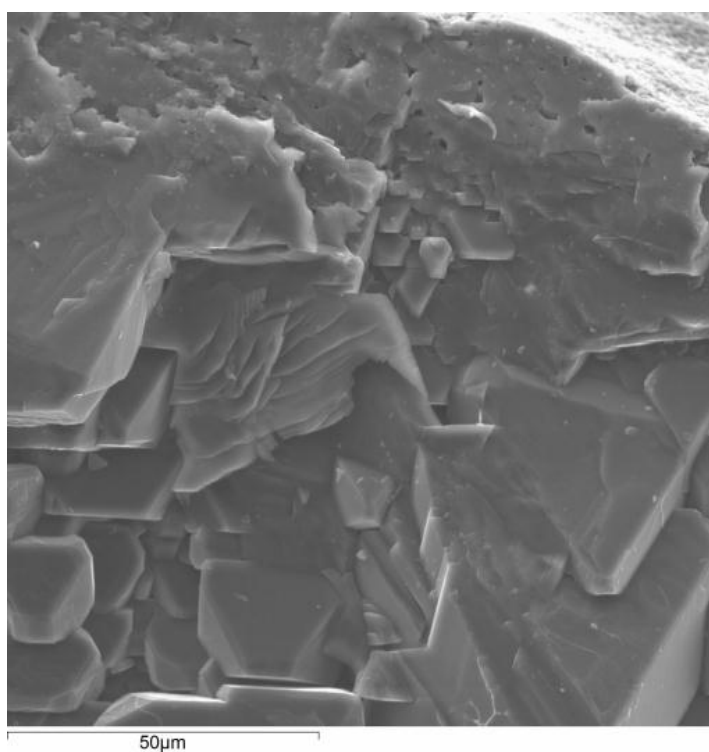


Рис. 4.3. Детализированный снимок зон Б и В. Общий вид образца представлен на рис. 4.1, 4.2.

Исследования методом XRD, выполненные С.А. Громиловым в ИНХ СО РАН показали, что в локальных участках основная масса наросших кристаллов имеет близкую структурную ориентацию (рис. 4.4). Данные съемки XRD свидетельствуют о закономерной взаимной ориентации наросших монокристаллов алмаза. Локальность съемки XRD не превышает 50 мкм, то есть ограниченный по размерам участок сростка, где близко расположенные кристаллы находятся в одной ориентации.

Лонсдейлит в новообразованных кристаллах кубического алмаза не обнаружен.

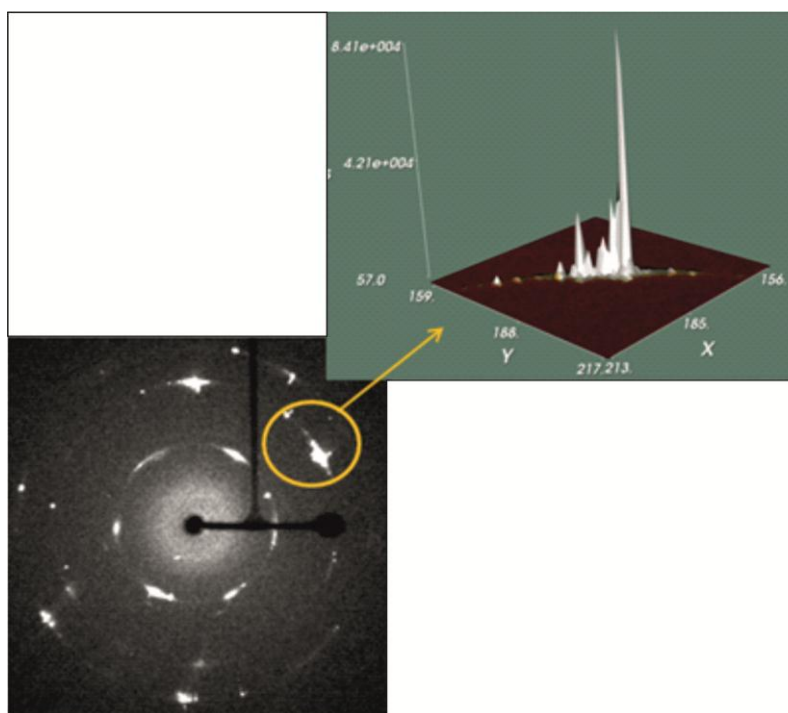


Рис .4.4. Лауэрограмма. Основная масса наросших кристаллов имеет близкую ориентацию.

Ниже приводится более детальное описание отдельных зон регенерации. Для изучения внутреннего строения зон регенерации и роста кристаллов алмаза часть более крупных кристаллов с внешней части сростка удаляли.

Зона А. Поверхность исходной пластины импактного алмаза (затравка) имеет «мелкоямчатый рельеф» (Зона А₁) (Рис. 4.5). «Мелкоямчатый рельеф»

исходного импактного алмаза является посткристаллизационным, то есть образовался после собственно импактного события в результате растворения при взаимодействии с окружающей средой. Слоистая текстура отражает нанокристаллическое строение графитовых параморфоз [Kvasnytsya, Wirth, 2013], является первичной и сохраняется после превращения в объеме параморфоз (рис. 4.6). После опытов в отдельных участках поверхностный «мелкоямчатый рельеф» изменен или полностью (частично) растворен (зона А₂). Кое-где эти изменения незначительны, так как сохранился «мелкоямчатый рельеф». В некоторых местах «мелкоямчатый рельеф» исчез, и поверхность стала гладкой, но при этом сохранилась исходная слоистость в результате последовательного растворения слоев фрагмента.

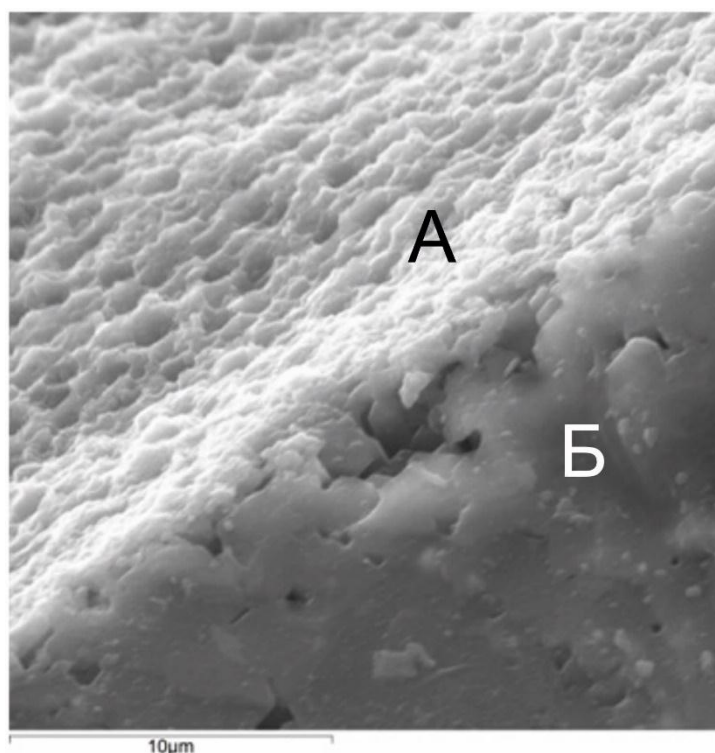


Рис. 4.5. Затравочная неизменная часть кристалла импактного алмаза (зона А) и участок первичной стадии регенерации (зона Б).

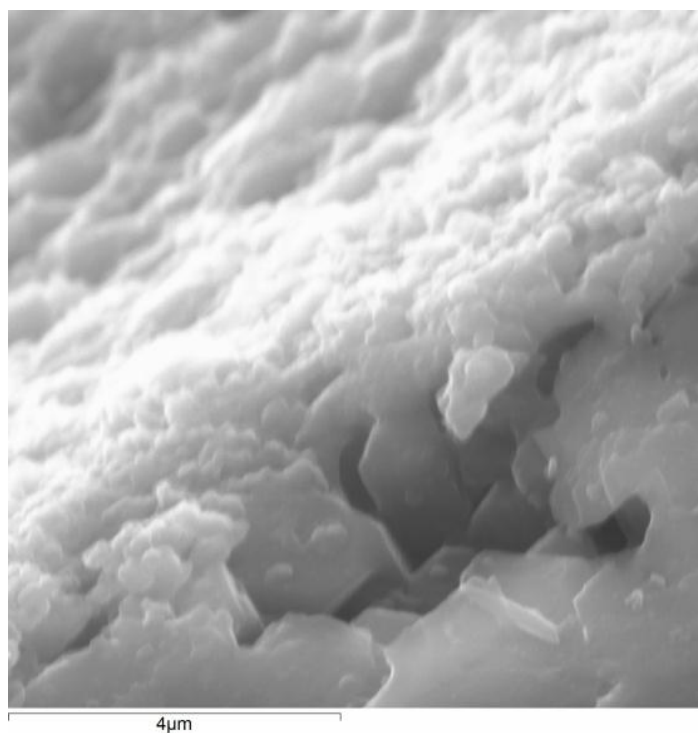


Рис. 4.6. Увеличенный фрагмент образца, представленного на рис. 4.5. Проявление слоистости исходного кристалла импактного алмаза. Каверна в зоне Б.

Зона Б является наиболее интересной переходной структурой на границе поверхности исходной затравки и характеризуется выраженной слоистостью (Рис. 4.7, 4.9, 4.10). Нарастающие слои представлены кубическим алмазом и не имеют правильных геометрических очертаний, а часть слоёв при удалении от границы раздела начинают демонстрировать элементы огранки (рис. 4.8, 4.11), причем нередко в субоктаэдрической ориентировке относительно плоскости затравки. Нарастающие слои кубического алмаза покрывают слоистую текстуру и «мелкоямчатый рельеф» поверхности, в отдельных участках видно срастание слоев кубического алмаза с веществом исходной пластины (рис. 4.8, 4.6, 4.12). Участки более глубокого растворения характеризуются появлением каверн, заполненных металлом, который удаляется после опыта при обработке в кислотах. Каверны отчетливо выделяют контуры тангенциально нарастающих слоёв. На базе слоистого строения параморфоз и образовавшихся каверн происходит рост новообразованного кубического алмаза в результате регенерации слоев исходного импактного алмаза.

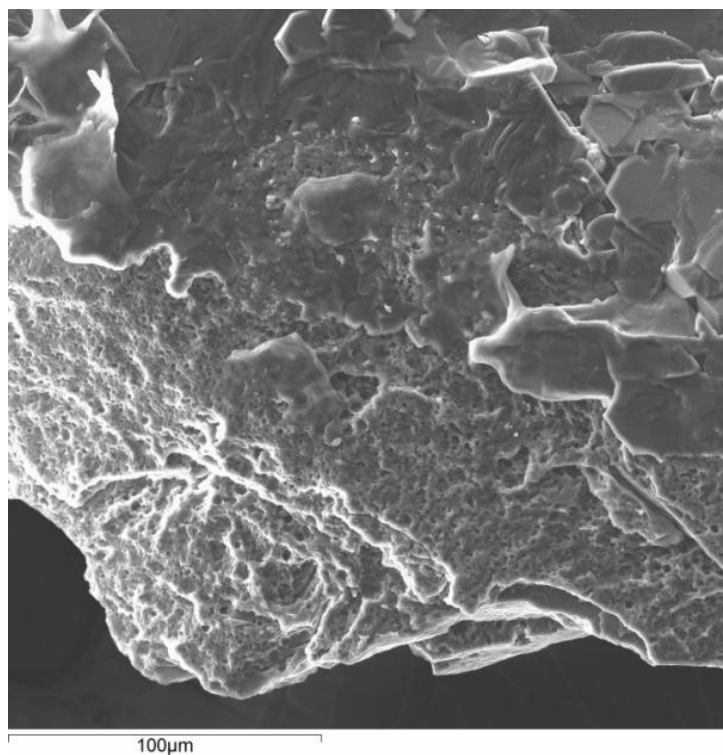


Рис. 4.7. Характерное слоистое строение зоны Б.

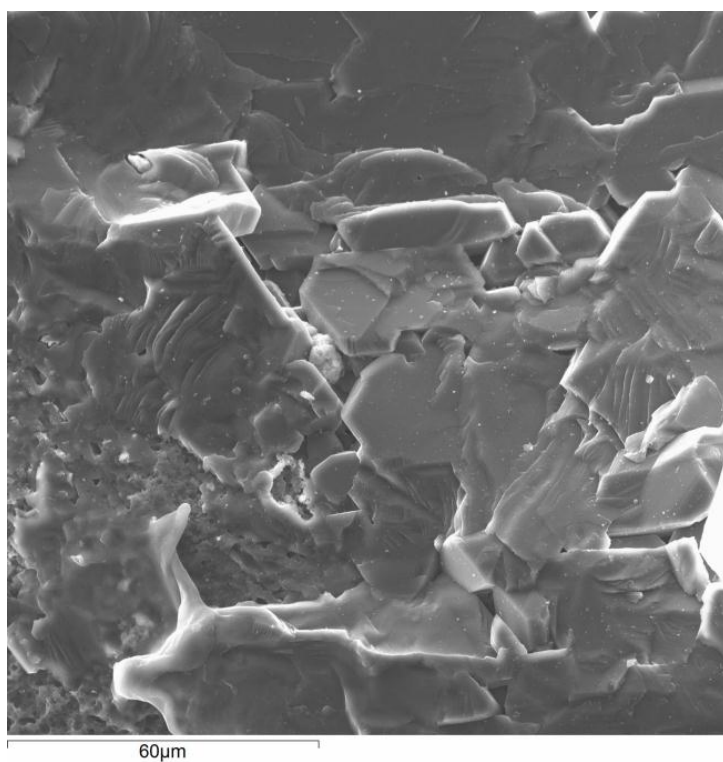


Рис. 4.8. Участки слоистости в зоне Б демонстрируют элементы огранки нарастающих слоев алмаза.

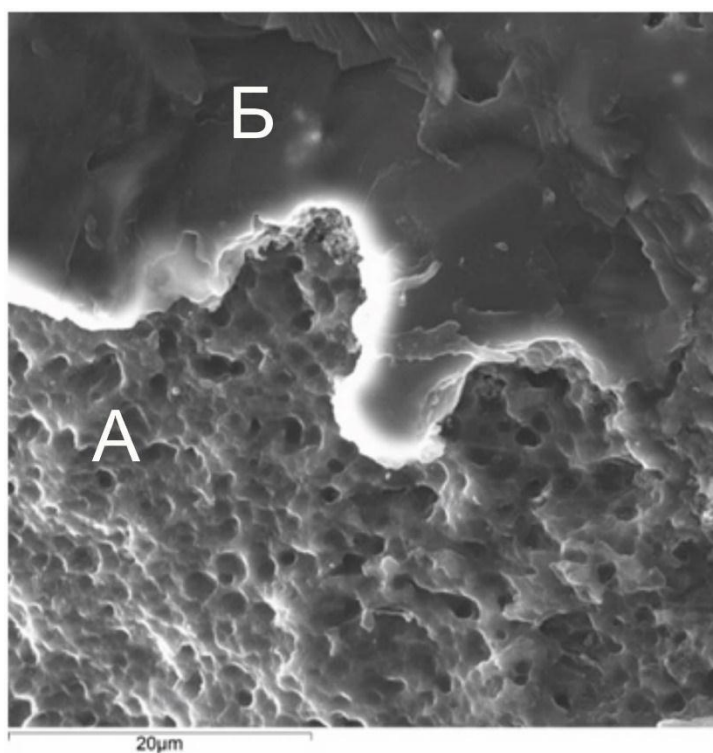


Рис. 4.9. Увеличенный фрагмент участка перехода между зонами А и Б.

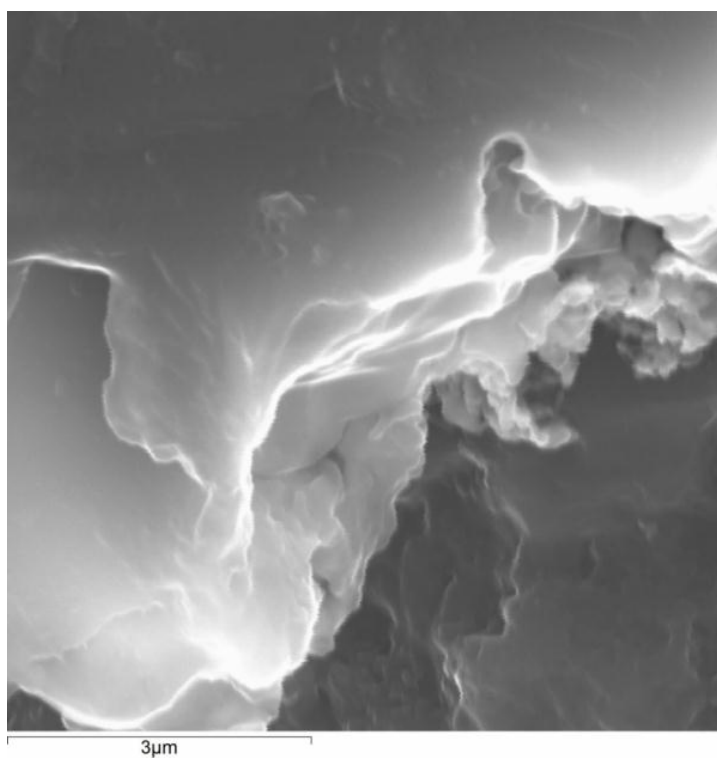


Рис. 4.10. Микроморфология слоистого участка зоны Б.

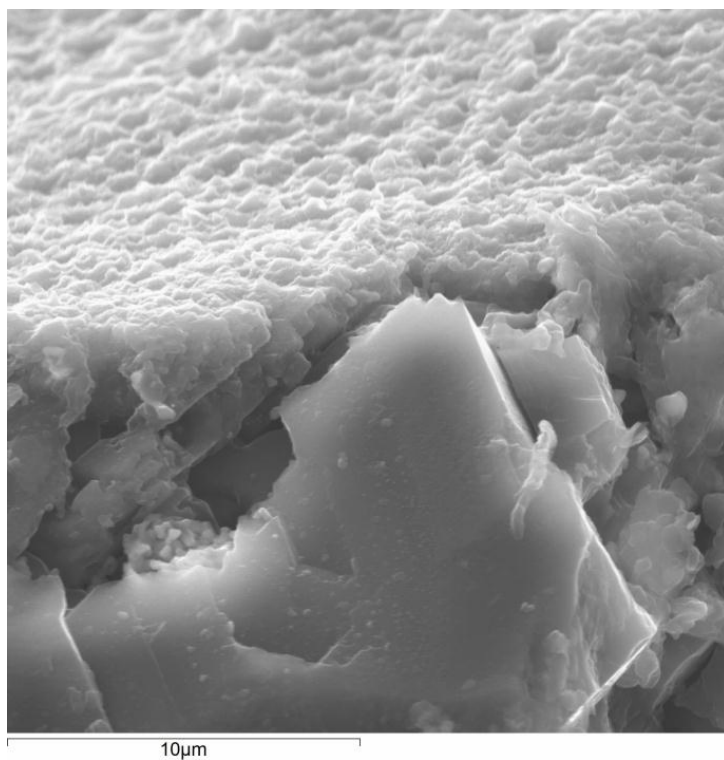


Рис. 4.11. Увеличенный фрагмент образца: участки зоны Б с элементами огранки.

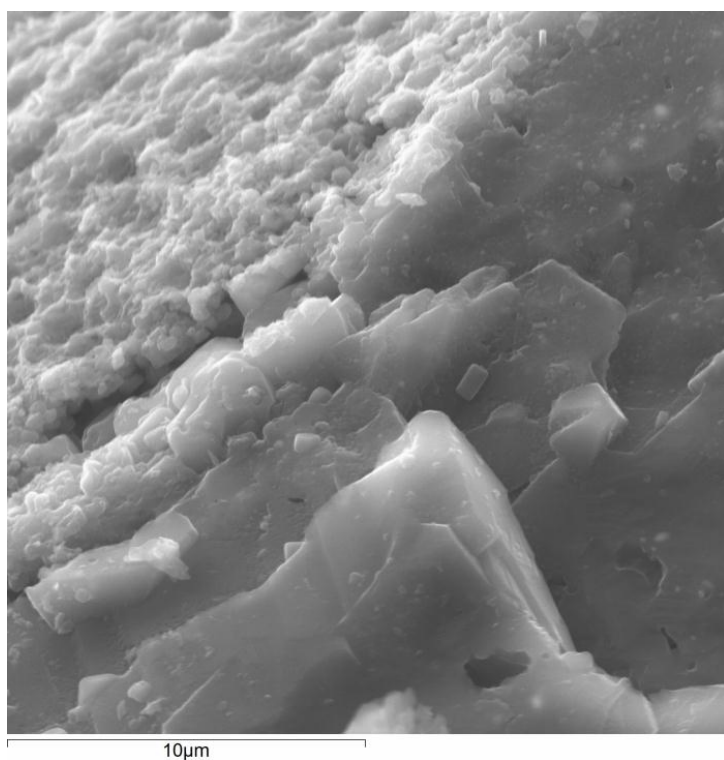


Рис. 4.12. Увеличенный фрагмент образца: участки зоны Б с элементами огранки.

Зона В. Слоистое строение сменяется агрегатом мелкокристаллических индивидов кубического алмаза. По мере удаления от границы с запрессованным внутрь подложки участком исходной затравки, размер субиндивидов нарастающего кубического алмаза увеличивается, а число их уменьшается (рис. 4.2, 4.13), что может свидетельствовать о воздействии механизма геометрического отбора при росте кристаллов в сростке. Следует отметить, что во всех случаях растет агрегат кристаллов, а не единый монокристалл.

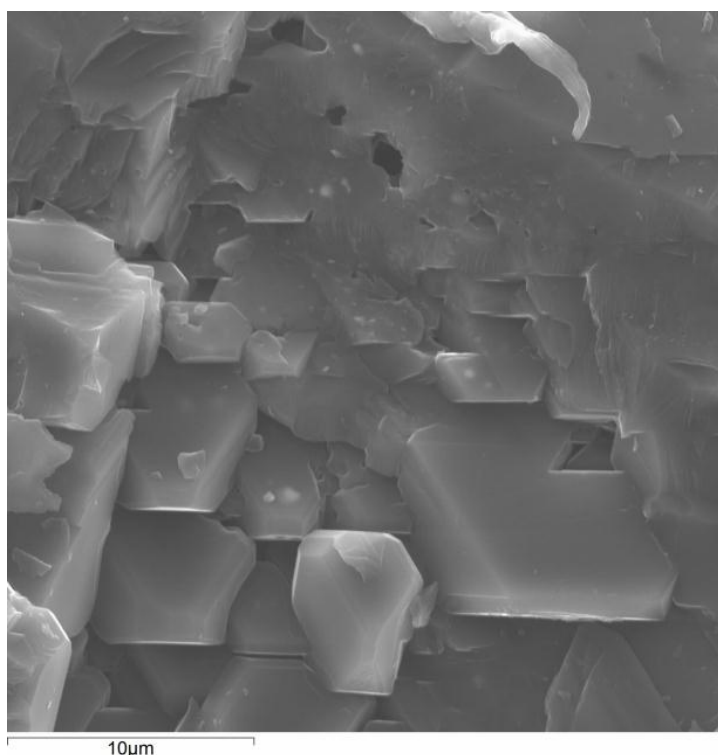


Рис. 4.13. Кристаллы в зоне В с отчетливо выраженной огранкой.

Зона Г характеризуется существенным укрупнением индивидов новообразованного алмаза, при этом число индивидов кубического алмаза уменьшается (рис. 4.1). Часто отчетливо видна незакономерность сростка, характерная для затравок импактного алмаза 2 типа. В отдельных участках зоны Г близко расположенные новообразованные кристаллы субпараллельны по своей ориентации относительно друг друга (рис. 4.1, 4.14). При этом сравнение разных участков на затравке импактного алмаза указывает на то,

что новообразованные наросты не всегда совпадают по своим кристаллографическим направлениям, то есть образуют незакономерный сросток (тип 2). Для наростов на затравках первого типа, как правило, наблюдаются случаи субпараллельного роста индивидов (Рис. 4.15).

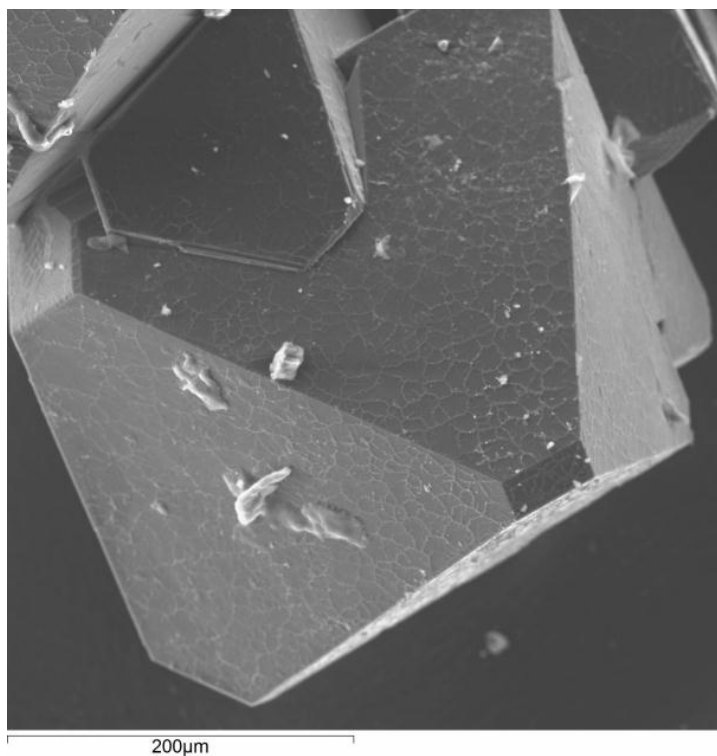


Рис. 4.14. Отдельные крупные субиндивиды новообразованного алмаза, характерные для зоны Г.

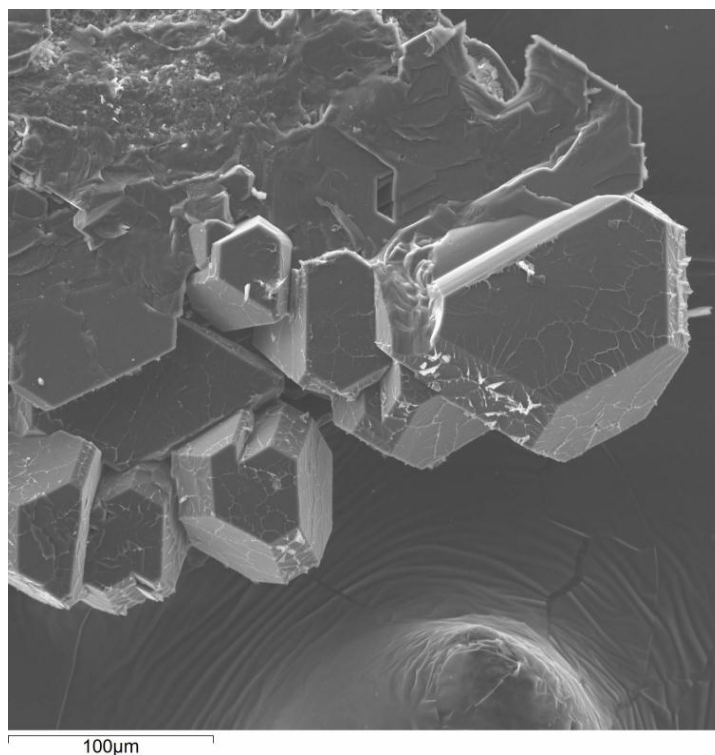


Рис. 4.15. Субпараллельный рост индивидов алмаза в зоне Г.

4.2. Особенности процесса регенерации кристаллов импактного алмаза в Fe-Ni расплаве.

Проведенные эксперименты показали, что исходные кристаллы импактного алмаза сохранились во всех экспериментах при давлении и температуре опытов (5.5 ГПа, 1450°C). Исходное соотношение лонсдейлит/алмаз в затравочных паракристаллах сохраняется (рис 4.16). По данным КР-спектроскопии лонсдейлит в затравочных кристаллах сохранился и соотношение лонсдейлит/алмаз не изменилось. Рост кубического алмаза имел место на затравках импактного алмаза, содержащих разное количество лонсдейлита, так и при отсутствии лонсдейлита в затравочных паракристаллах.

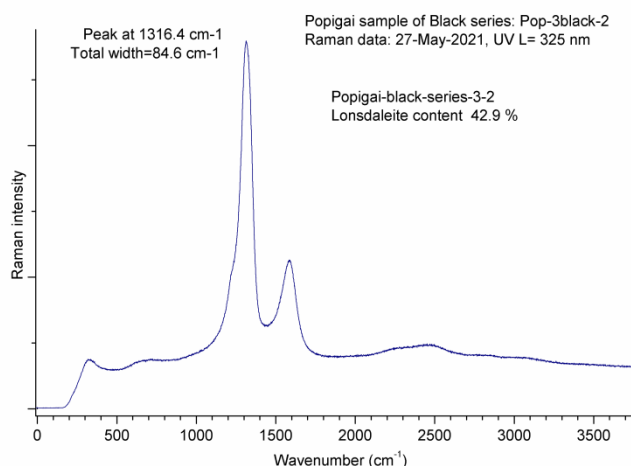


Рис. 4.16. В образце зафиксировано высокое содержание лонсдейлита – 42.9 мол. %, так же как в исходном образце (42,7 мол. % лонсдейлита - рис. 2-30).

Отсутствие изменений участков исходных кристаллов с сохранением природной макро- и микроморфологии связано, главным образом, с эффектом отсутствия контакта поверхности кристалла импактного алмаза с металлическим расплавом, так как эти части кристаллов были плотно запрессованы в материал подложки в ходе эксперимента. Стоит отметить, что после опытов не было замечено образования новых морфологических скульптур на исходной природной поверхности кристаллов импактного алмаза.

У всех образцов существенным изменениям поверхности подверглись участки исходных кристаллов, которые взаимодействовали с металлическим Fe-Ni расплавом. Выделенные по результатам изучения образцов четыре основные зоны (А, Б, В, Г) представляют собой не что иное, как разные этапы преобразования исходных кристаллов в новообразованные. Формирование этих зон повторялось во всей серии экспериментов и, таким образом, можно считать характерным явлением проявление процесса регенерации импактных кристаллов алмаза в металлическом Fe-Ni расплаве. Процесс преобразования импактных алмазов в эксперименте представляется следующим образом. После плавления Fe-Ni сплава происходит частичное

растворение поверхности кристалла импактного алмаза, контактирующего с металлическим расплавом. При этом исчезает «мелкоямчатый рельеф» и такие участки кристалла приобретают достаточно гладкую поверхность (стадия Б). Дальнейшая регенерация сопровождается появлением отдельных элементов алмазной огранки в пределах гладких участков. Этот этап характеризует начало формирования новых субиндивидов на поверхности кристаллов импактных алмазов. На следующем этапе (стадия В) происходит формирование отдельных кристаллов новообразованного алмаза. Заключительной стадией регенерации (зона Г) является рост отдельных крупных индивидов алмаза и образование сростка кристаллов.

Особенностью экспериментов в представленной работе является использование в качестве затравок кристаллов импактного алмаза, которые содержат лонсдейлит. Это относится в большей или меньшей степени ко всем использованным образцам, причем содержание лонсдейлитовой фазы колебалось в импактных алмазах 1 типа от 0 до 25 мол. %, а 2 типа – от 40 до 55 мол. %. Сложное и неоднородное строение кристаллов импактного алмаза Попигайской астроблемы должно отразиться на процессе наращивания кристаллов алмаза. По многочисленным исследованиям импактных алмазов с помощью ТЕМ, XRD [Kvasnytsya, Wirth, 2013] и других прецизионных методов подтверждается то, что алмаз-лонсдейлитовые образования имеют слоистую структуру с очень тонким переслаиванием слоев нанокристаллов алмаза и лонсдейлита, причем полагают, что присутствуют тонкие слои лонсдейлита и более толстые слои алмаза [Denisov et.al., 2011]. Микрослоистость импактных алмазов, как отмечалось, обнаруживается под оптическим микроскопом и на электронном микроскопе и является характерной для этих образований. Исследования более тонкими методами указывает на нанослоистость, что является главным отличием от монокристаллов алмаза.

Были выделены основные 4 стадии этого процесса, которые дают достаточно полную картину того, что может происходить с кристаллами

импактного алмаза в случае контакта со средой, способной обеспечить рост алмазной фазы. Одним из важных результатов стало обнаружение того факта, что рост новой алмазной фазы начинается с образования субиндивидов, которые формируются как в субпараллельной (тип 1 импактных алмазов), так и в произвольной ориентировке (тип 2 импактных алмазов). Возникает вопрос: как объяснить нарастание кубического алмаза в локальных участках в одной ориентировке на нанокристаллической поверхности лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата, если поверхность импактного алмаза гетерогенна и образована выходом нанокристаллического агрегата алмаза и лонсдейлита [Kvasnytsya, Wirth, 2013]. Один из вариантов объяснения заключается в том, что, возможно, в участках взаимодействия поверхности импактной затравки с Fe-Ni расплавом появляются структуры регенерации и происходит перекристаллизация лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата. Если полагать, что лонсдейлит является дефектом кубического алмаза [Сохор, Футергендлер, 1974; Nemeth et.al., 2014] то на нем, как и на кубическом алмазе будут нарастать слои кубического алмаза. А слоистая текстура этого участка связана с историей его образования: исходный графит → импактное событие и образование парамарфоз лонсдейлитсодержащего алмазного композита по графиту со слоистой текстурой → вторичные процессы растворения, коррозии и новообразования «мелкоямчатого рельефа» на поверхности парамарфоз → перекристаллизация алмаза в опыте с унаследованием слоистой текстуры парамарфоз. Происходит послойный (тангенциальный) рост с формированием тонких слоев кубического алмаза, которые замещают лонсдейлитсодержащий алмазный композит. Это подтверждается срастанием исходного лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата с новообразованным кубическим алмазом.

Отдельные субиндивиды кубического алмаза микронного размера, сформировавшиеся в зоне регенерации В демонстрируют типичную для кристаллов алмаза морфологию. (Рис. 4.14). Это грани октаэдра, куба,

тетрагонтриоктаэдра, ромбододекаэдра, при этом грани гладкие. Примечательно, что размер индивидов составляет 1-5 мкм – это на 2 порядка крупнее наносубиндивидов в кристаллах импактного алмаза [Kvasnytsya, Wirth, 2013]. Субиндивид находится в одной ориентировке с окружающими микрокристаллами (рис. 4.15).

Второе защищаемое положение

При 5.5 ГПа и 1450°C в системе Fe-Ni-C на импактные лонсдейлитсодержащие паракристаллы алмаза происходит нарастание кристаллов кубической алмазной фазы. Рост лонсдейлита не имеет места. Соотношение лонсдейлит/алмаз в затравочных паракристаллах сохраняется неизменным.

Глава 5

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАРАСТАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО АЛМАЗА НА ПАРАКРИСТАЛЛЫ ИМПАКТНОГО АЛМАЗА

Рост кристаллов кубического алмаза осуществляли на пинакоид паракристаллов импактного алмаза, поскольку плоскость графита (0001), по которому сформировались параморфозы алмаза, как полагают, соответствует плоскости (111) кристаллов кубического алмаза [Kvasnytsya, Wirth, 2013]. Размер выросших индивидов кубического алмаза в опыте длительностью 1.5 часа достигал 0.1-0.5 мм. Средняя линейная скорость роста кристаллов кубического алмаза в условиях опытов на затравочных кристаллах импактных алмазов составила 0.2 мм/час. Среди кристаллов кубического алмаза, выросших на затравки 1 типа как с лонсдейлитом, так и без него каких-либо отличий замечено не было. Существенных отличий в морфологии кристаллов, выросших на затравки импактных алмазов 1 и 2 типов не установлено. Цвет выросших кристаллов кубического алмаза желтый и является типичным для алмазов, выращенных методом НРНТ в системе Fe-Ni-C. Морфология новообразованных кристаллов кубического алмаза также в целом является обычной для кристаллизации алмазов в данной металл-углеродной системе. Преобладающая морфологическая форма – октаэдр с второстепенными гранями куба, ромбододекаэдра, тетрагонтриоктаэдра (рис. 5.5-5.7, табл. 5.1; 5-2). Грани кристаллов новообразованного алмаза плоские и гладкие, но бывают с элементами скелетного роста.

5.1. Нарастание кристаллов кубического алмаза на затравочные кристаллы импактного алмаза 1 и 2 типов. Вид со стороны затравок.

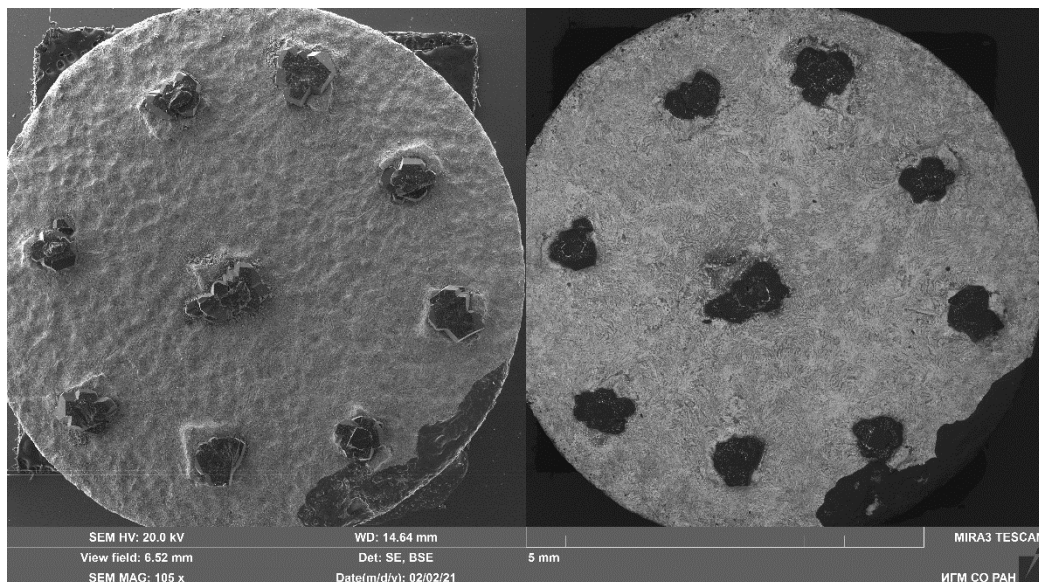
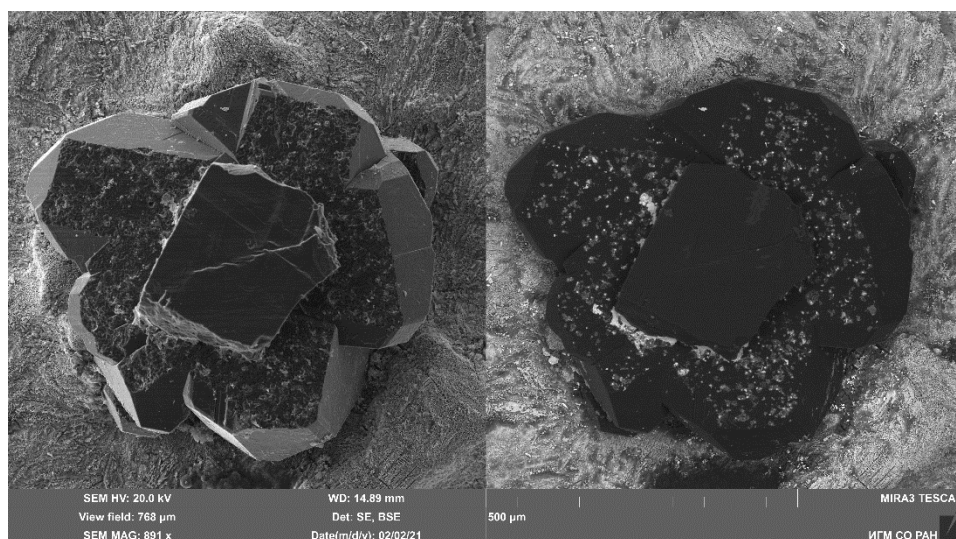
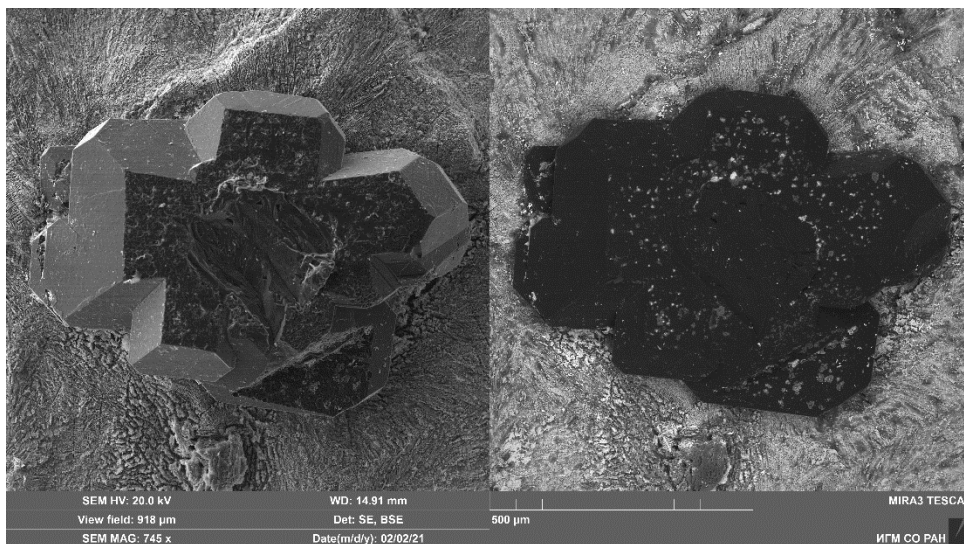


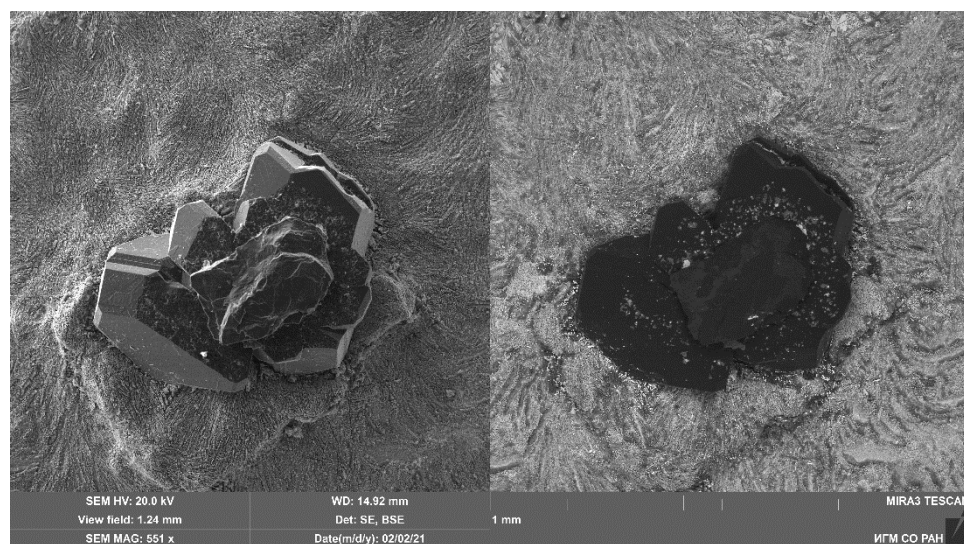
Рис. 5.1. Наросшие кристаллы кубического алмаза на затравки импактных алмазов (эксперимент № 4-4-21). СЭМ- изображения.



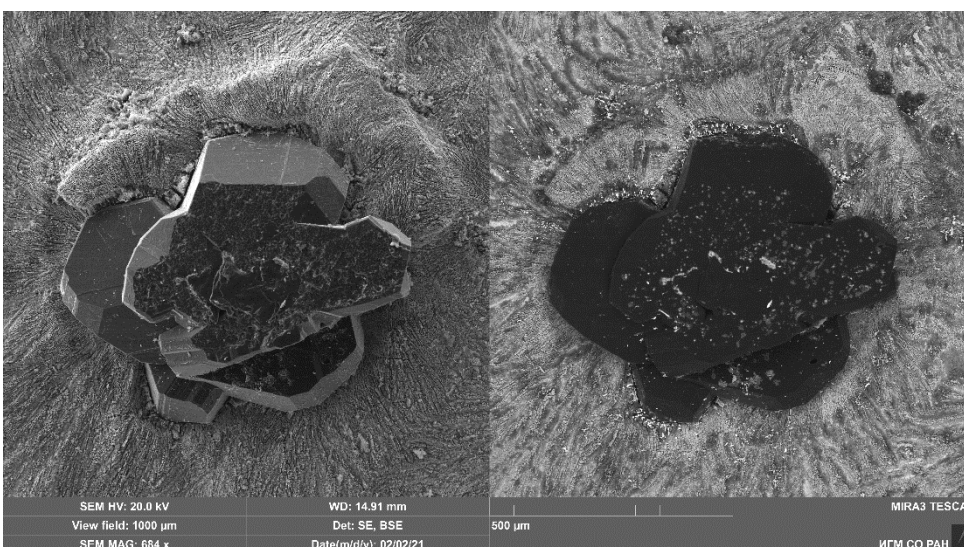
Образец 4-4-21/1-11.



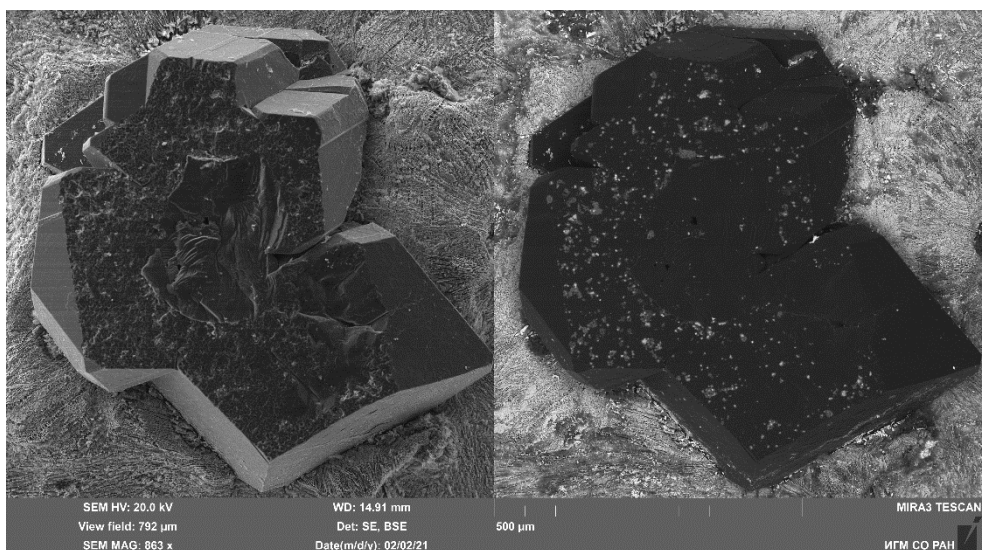
Образец 4-4-21/3-12.



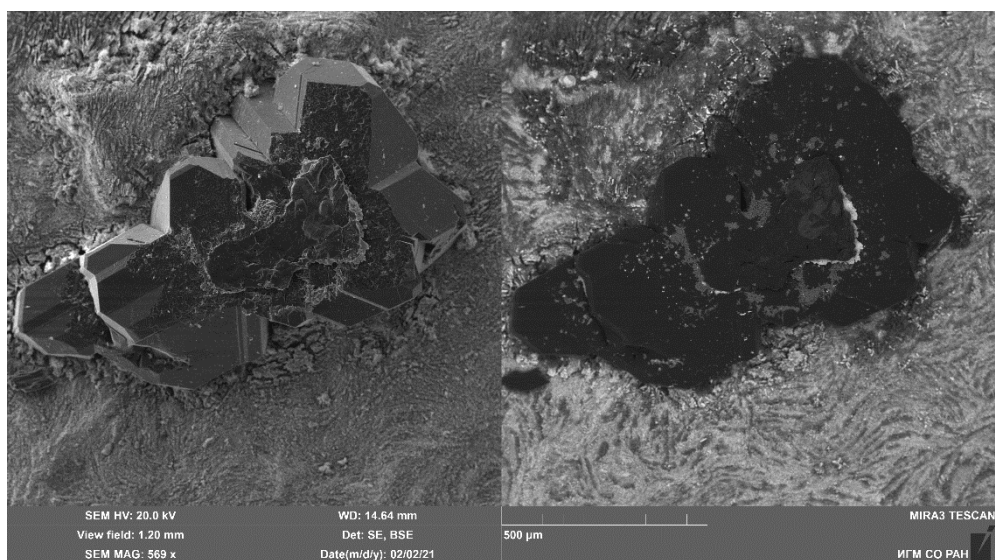
Образец 4-4-21/5-13.



Образец 4-4-21/7-14.



Образец 4-4-21/8-1-15.



Образец 4-4-21/ц-16.

Рис. 5.2. Увеличенные изображения выросших кристаллов кубического алмаза на паракристаллы импактных алмазов (эксперимент № 4-4-21). СЭМ-изображения.

Формы роста новообразованных кристаллов кубического алмаза.

№ п/п	№ рис.	№ образца	Формы роста новообразованных кристаллов алмаза
1	5.2	4-4-21/1-11	Октаэдр, куб, ромбододекаэдр.
2.	5.2	4-4-21/3-12	Октаэдр, куб.
3.	5.2	4-4-21/5-13	Октаэдр, куб, ромбододекаэдр.
4.	5.2	4-4-21/7-14	Октаэдр, куб, тетрагон-триоктаэдр, ромбододекаэдр.
5.	5.2	4-4-21/8-1-15	Октаэдр, куб, тетрагон-триоктаэдр, ромбододекаэдр.
6.	5.2	4-4-21/ц-16	Октаэдр, куб, ромбододекаэдр.

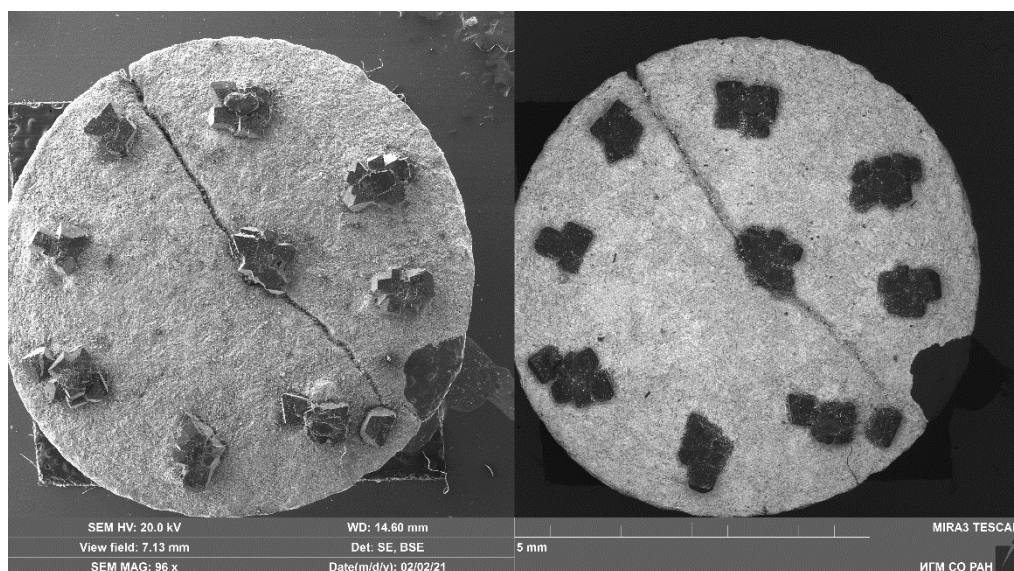
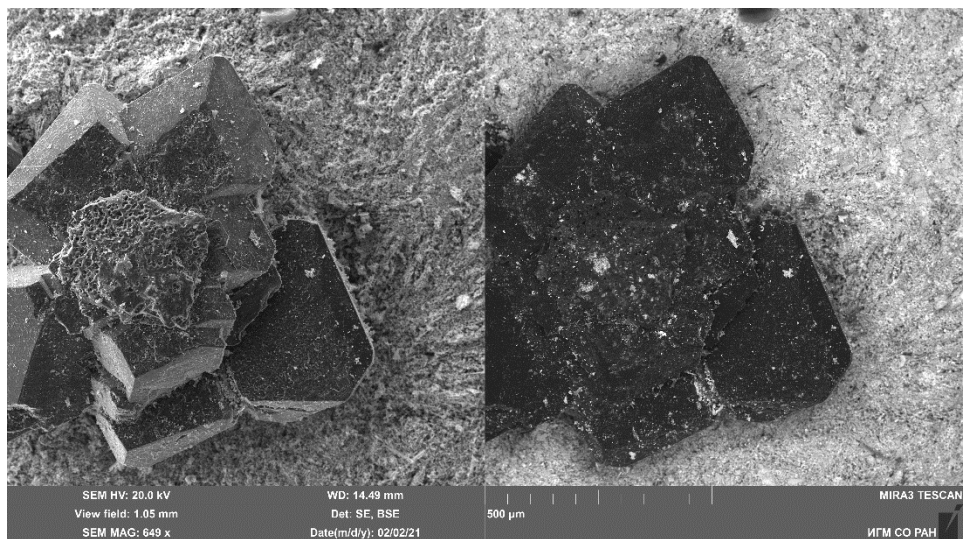
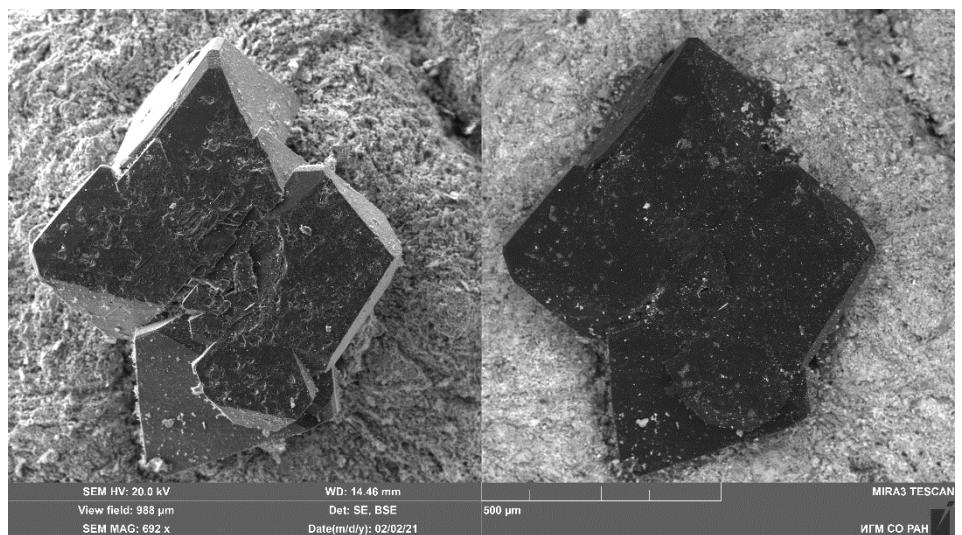


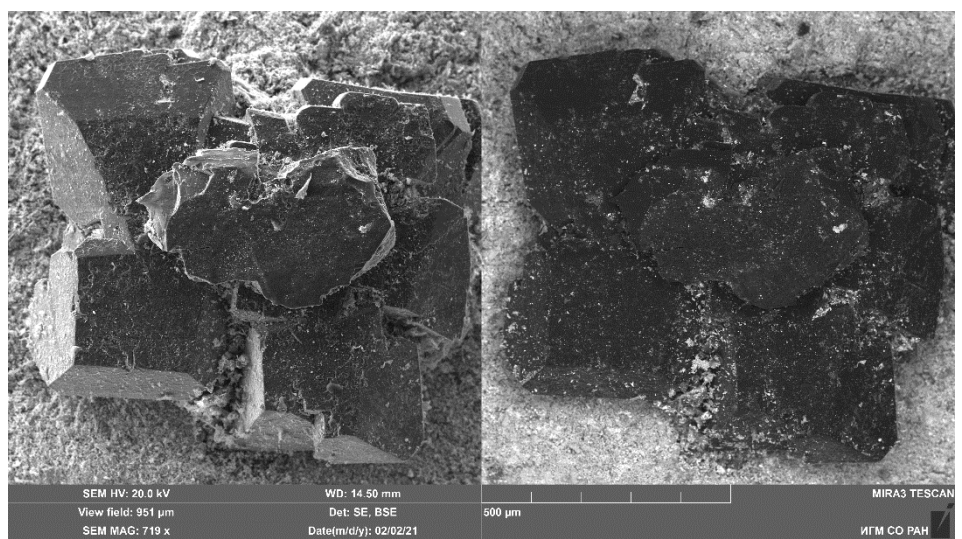
Рис. 5.3. Наросшие кристаллы кубического алмаза на затравки импактных алмазов (эксперимент № 4-27-21). СЭМ-изображения.



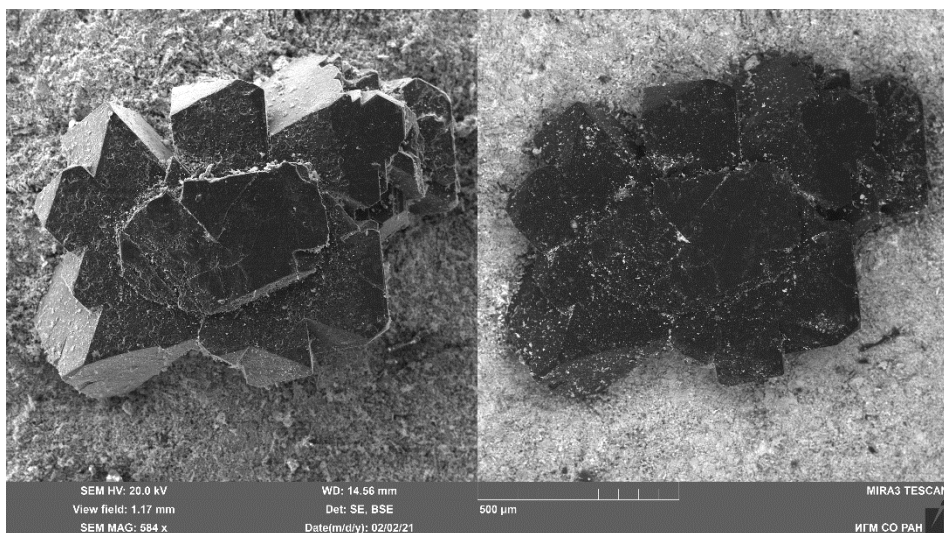
Образец 4-27-21/3-17.



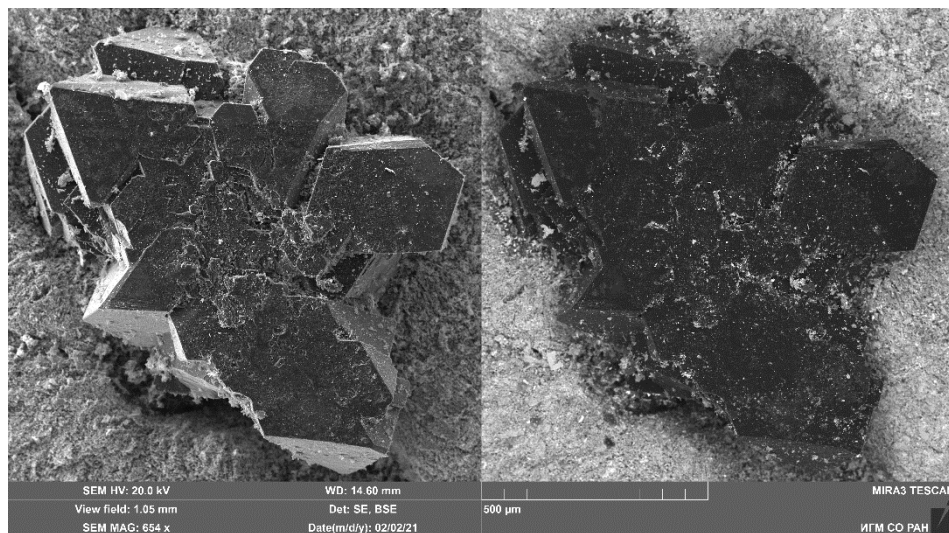
Образец 4-27-21/5-18.



Образец 4-27-21/6-19.



Образец 4-27-21/7-20.



Образец 4-27-21/ц-1-21.

Рис. 5.4. Увеличенные изображения наросших кристаллов кубического алмаза на паракристаллы импактных алмазов. (эксперимент № 4-27). СЭМ- изображения.

Таблица 5.2.

Особенности морфологии новообразованных кристаллов кубического алмаза.

№ п/п	№ рис.	№ образца	Формы роста новообразованных кристаллов алмаза
1	5.4	4-27-21/3-17	Октаэдр, куб.
2.	5.4	4-27-21/5-18	Октаэдр, куб, ромбододекаэдр.
3.	5.4	4-27-21/6-19	Октаэдр, куб, ромбододекаэдр.
4.	5.4	4-27-21/7-20	Октаэдр, куб, тетрагон-триоктаэдр, ромбододекаэдр.
5.	5.4	4-27-21/ц-1-21	Октаэдр, куб, тетрагон-триоктаэдр, ромбододекаэдр.

Рост кристаллов кубического алмаза на затравки импактных алмазов происходил в виде друзовых агрегатов. В результате формировались как параллельные сростки, так и разориентированные агрегаты. При этом субиндивиды в сростках разориентированны в разных участках затравочной пластины, но в локальных участках могут быть субпараллельны. На рисунках (5.1-5.4) представлены фотографии выращенных кристаллов (на рис. 5.5. вид сверху), а в таблицах (табл. 5.1., 5.2.) отмечены морфологические особенности новообразованных кристаллов.

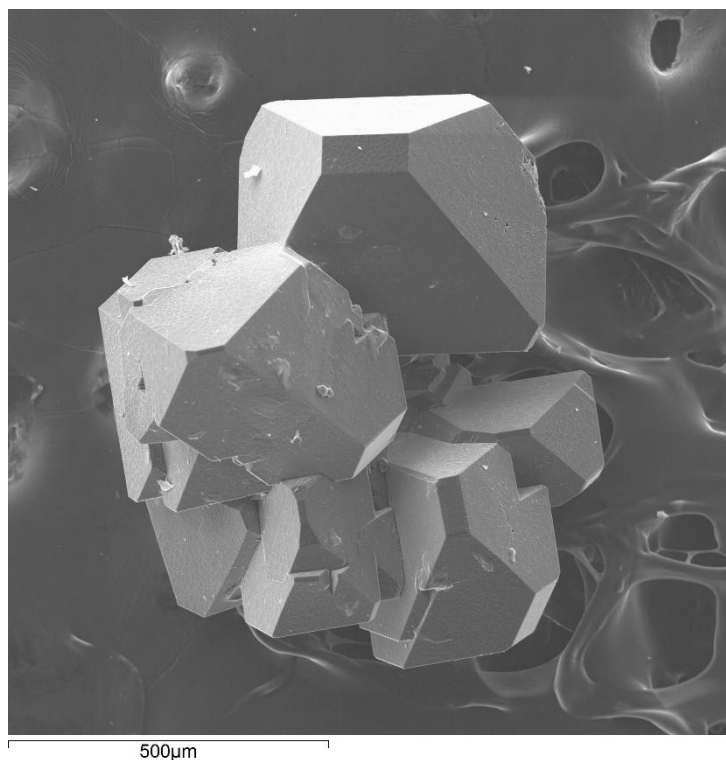
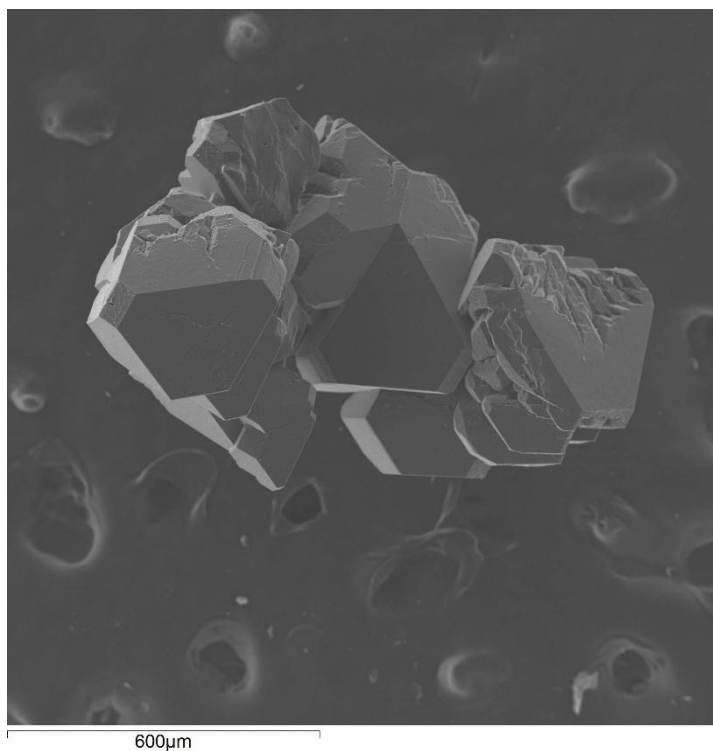
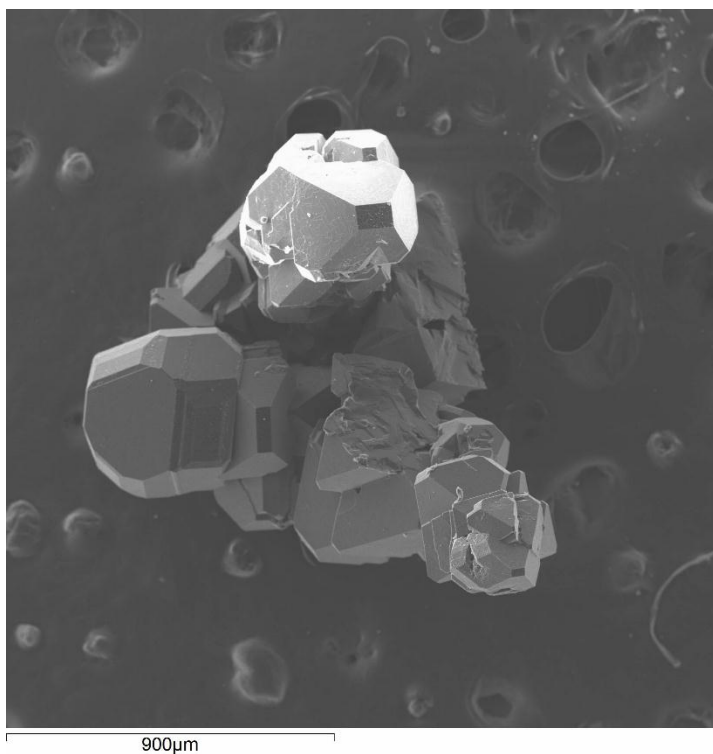


Рис. 5.5. Образец 4-27-21/22. Наросшие кристаллы на затравке импактного алмаза 1 типа находятся в близкой ориентировке относительно друг друга. Плоскость нарастания - куб (100). Вид со стороны нараста кристаллов.

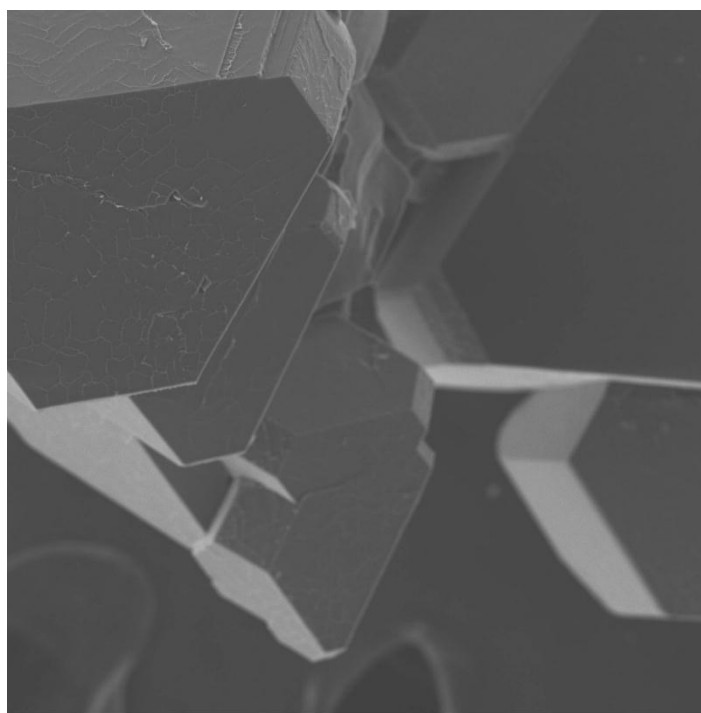
5.2. Нарастание разноориентированных кристаллов кубического алмаза на затравки импактного алмаза 2 типа. Вид со стороны нароста кристаллов.



Образец 4-27-21/23. Срастание разноориентированных индивидов.

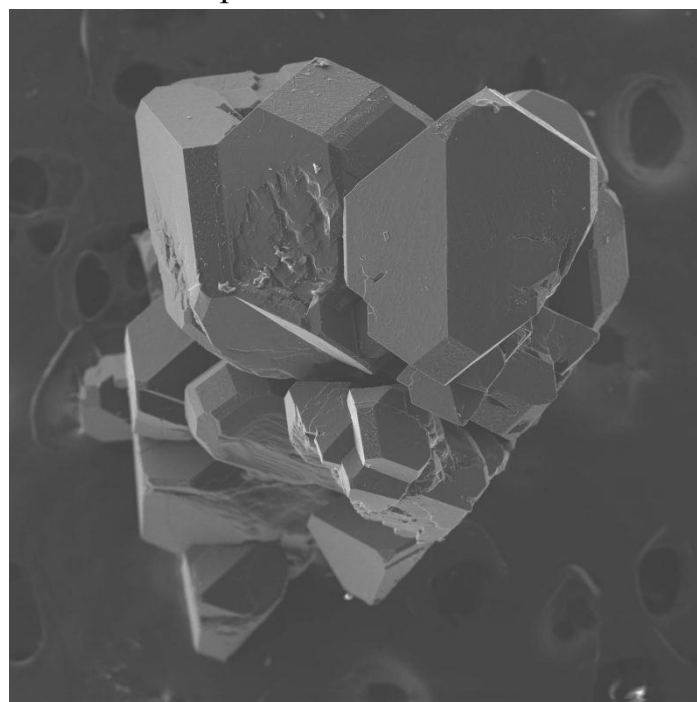


Образец 4-27-21/24. Срастание разноориентированных индивидов кубического алмаза.



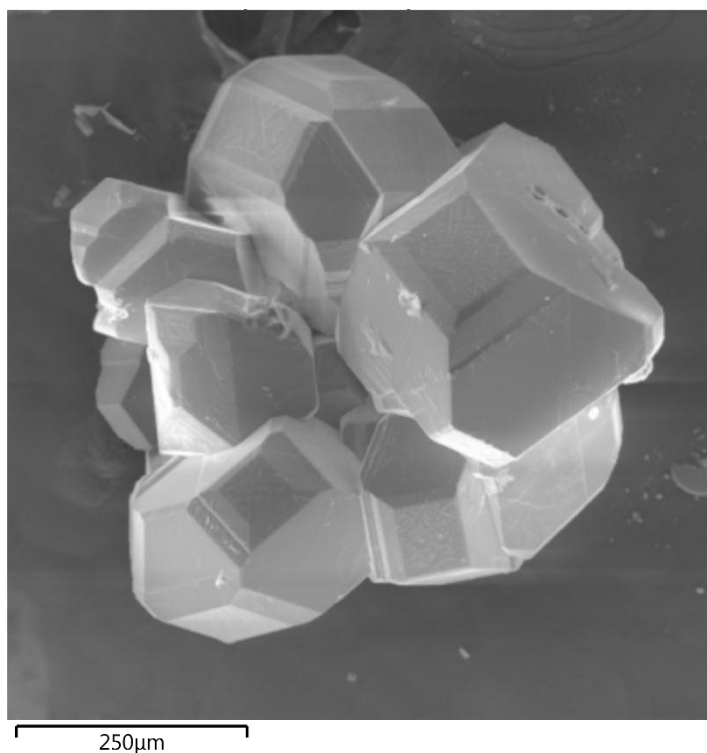
200µm

Образец 4-27-21/23. Срастание разноориентированных индивидов.
Фрагмент 4-27-21/23



600µm

Образец 4-27-21/26. Срастание разноориентированных индивидов.



Образец 4-21-2а/77. Отчетливо видно разориентированное положение кристаллов в сростке.

Рис. 5.6. Увеличенные изображения выросших кристаллов кубического алмаза на паракристаллы импактных алмазов СЭМ- изображения (вид сверху).

Особенности ориентировки новообразованных кристаллов кубического алмаза на затравке импактного алмаза.

№ п/п	№ рис.	№ образца	Формы роста новообразованных кристаллов алмаза
1	5.5	4-27-21/22	Плоскость нарастания - куб (100).
2.	5.6	4-27-21/23	Срастание разноориентированных индивидов.
3.	5.6	4-27-21/24	Срастание разноориентированных индивидов.
4.	5.6	4-27-21/23 (фрагмент)	Срастание разноориентированных индивидов.
5.	5.6	4-27-21/26	Срастание разноориентированных индивидов.
6.	5.6	4-27-2a/77	Срастание разноориентированных индивидов.

Отличием роста кристаллов на затравках импактных алмазов от роста на монокристаллической затравке кубического алмаза является то, что образование зародышей происходило практически одновременно в разных участках затравки импактного алмаза. Ни в одном случае не отмечали рост одного монокристалла кубического алмаза на затравке импактного алмаза. Наблюдался многоглавый рост и в результате образовывался сросток кристаллов кубического алмаза в виде друзового агрегата (рис. 5.6). На одной подложке нарастало 10-15 и более субиндивидов кубического алмаза. Кроме того, интересно отметить, что наблюдается зарождение кристаллов кубического алмаза как на плоскость куба (рис. 5.7.), так и на плоскость

октаэдра. На локальных участках подложки ориентация индивидов кубического алмаза может как совпадать, так и не совпадать, при этом разориентировка выросших субиндивидов может достигать десятков градусов. Таким образом, ориентация субиндивидов в сростках кубического алмаза, образующихся в разных точках подложки, как правило, отличается, хотя есть случаи совпадения.

Как отмечалось, по данным КР-спектроскопии в опытах в течении нескольких часов лонсдейлит в затравках сохранялся (не было изменения спектров), что свидетельствует об устойчивости лонсдейлита при данных P-T параметрах (5.5 ГПа и 1450°C). Характерной особенностью выросших на импактные затравки алмазов является ориентировка новообразованных кристаллов относительно друг друга. На отдельных затравках ориентация почти всех индивидов совпадает (1 тип), но чаще не совпадает (2 тип), причем углы разориентировки могут быть значительными. Почему направления роста индивидов кубического алмаза на импактных затравках 2 типа разориентированы? Рост кубической фазы алмаза в виде сростка кристаллов является следствием одновременного возникновения нескольких центров кристаллизации, что обусловлено спецификой строения паракристаллов импактных алмазов, состоящих из наноразмерных

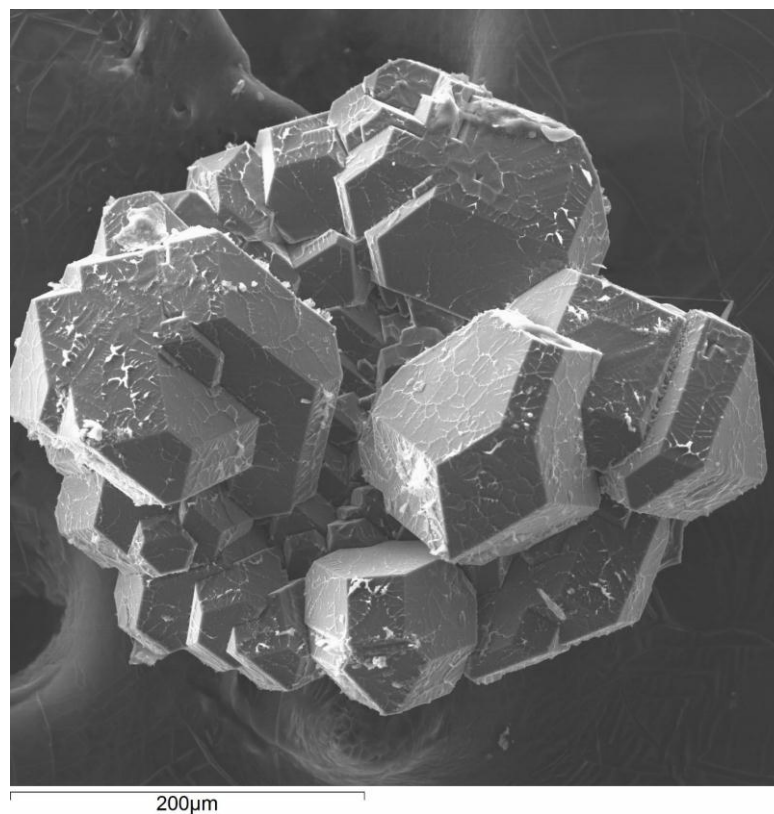


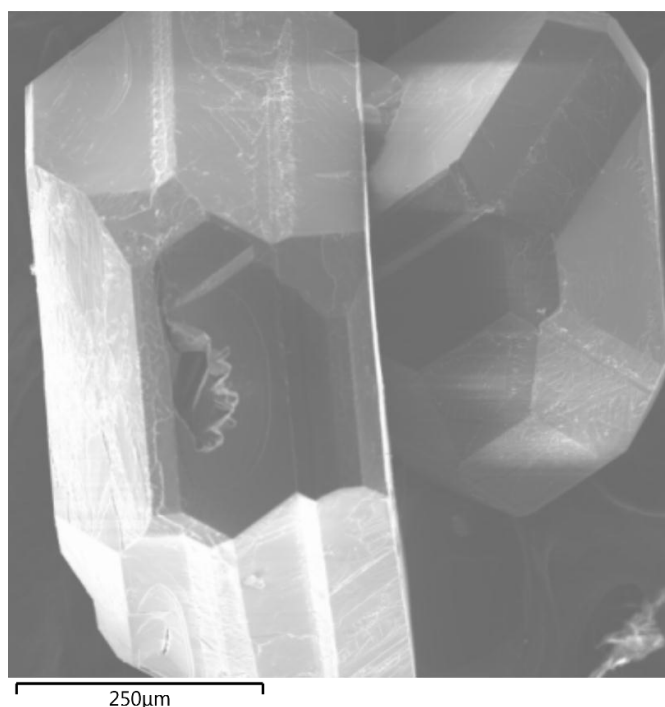
Рис. 5.7. Образец 4-5-21/28. Сросток кристаллов кубического алмаза на затравочной пластине импактного алмаза.

кристаллитов (10-100 нм) и полисинтетическим двойникованием, унаследованным от кристаллов графита при стрессовом воздействии сверхвысокого давления [Налетов и др., 1985; Вальтер и др., 1992; Kraus et al., 2016]. Относительно многоглавого роста и разориентировки субиндивидов кубического алмаза можно отметить также следующее: поверхность импактных затравок (исходная грань графита (0001) прекурсора - ровная), после перехода в алмаз-лонсдейлитовый композит претерпевает значительные изменения. На поверхности затравки импактного алмаза присутствуют полосы (валики) с углом наклона их сторон 80 и 20 градусов к поверхности пластины [Kvasnytsya, Wirth, 2013]. На некоторых участках затравок наблюдаются изгибы. Не менее важно то, что в структурном отношении поверхность импактных затравок является выходом нанокристаллических блоков алмаза, повернутых друг относительно друга на 60 градусов [Kvasnytsya, Wirth, 2013]. По данным TEM и XRD строение

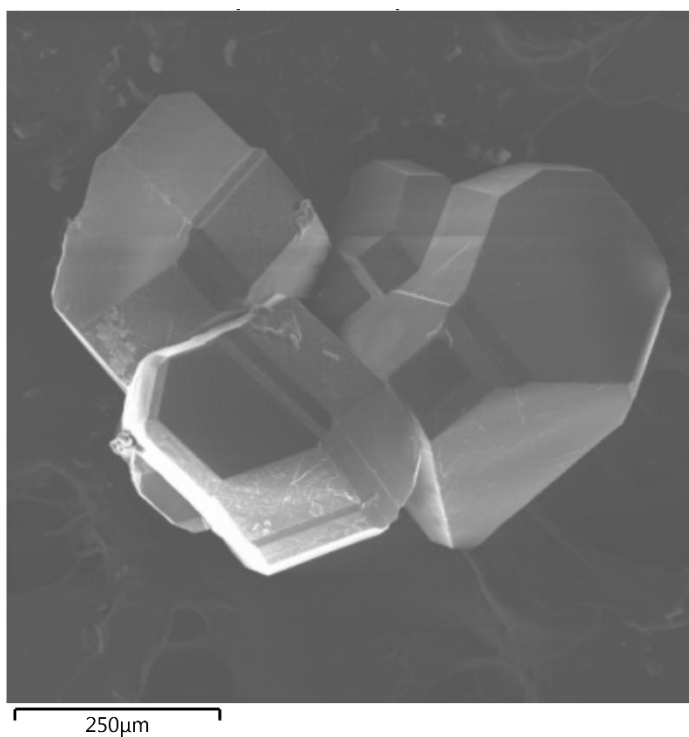
импактных алмазов характеризуется сложной поликристаллической и двойниковой структурой [Kvasnytsya, Wirth, 2013]. Исходная разориентировка зародышей, из которых формируются субиндивиды, приводит к многоглавому росту кристаллов в сростке в отличие от монокристалльного роста алмаза на монокристаллической затравке. Данные XRD [Сохор, Футергендлер, 1974; наши данные, см. выше] подтверждают совпадающую ориентировку индивидов алмаза в локальных участках сростка, но изучение выращенных кристаллов на электронном микроскопе показывает разнонаправленную ориентировку субиндивидов относительно друг друга в разных участках сростка кристаллов алмаза на импактной затравке.

5.3. Двойникование нарастающих кристаллов алмаза на затравки импактных алмазов

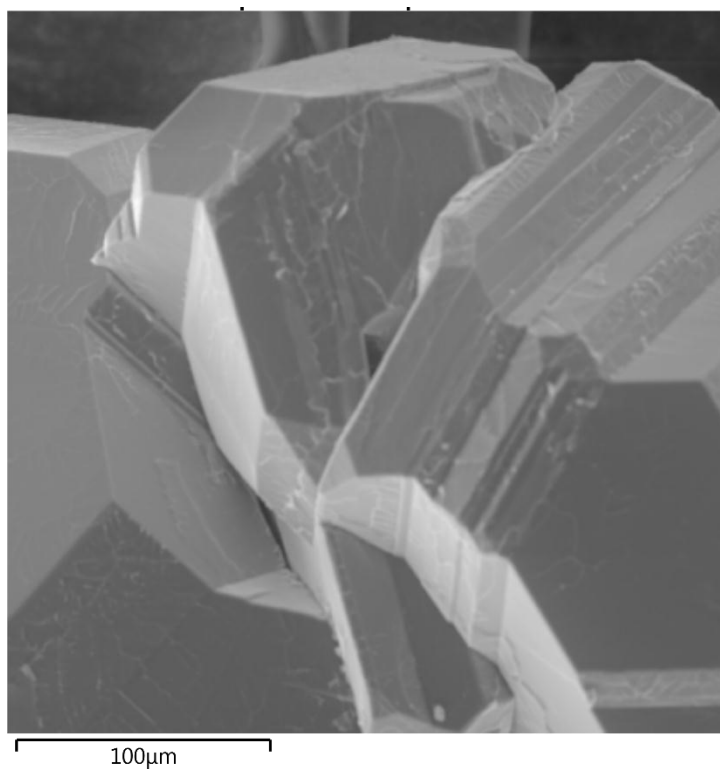
Характерной особенностью новообразованных кристаллов алмаза на затравках импактных алмазов является их двойникование (рис. 5.8.) по плоскости (111), что представляет определенный интерес для понимания взаимодействия нарастающих кристаллов алмаза с материалом подложки.



Образец 4-20-5в/65.



Образец 4-21-1a/71.



Образец 4-21-6b/103.

Рис. 5.8. Полисинтетические двойники, выросшие на затравке импактного алмаза.

Двойникование импактных лонсдейлитсодержащих алмазов обсуждается во многих публикациях, например, [Kvasnytsya, Wirth, 2013; Nemeth et.al., 2014]. Вероятно, высокое содержание двойников в экспериментах в нарастающих кристаллах кубического алмаза обусловлено структурой кристаллов лонсдейлитсодержащих алмазов, то есть, растущие субиндивиды наследуют структуру нанокристаллитов импактных алмазов [Kvasnytsya, Wirth, 2013; Nemeth et.al., 2014]. Наноиндивиды в блоках, как правило сдвойникованы по плоскости (111) – это многочисленные полисинтетические двойники. Хотя в работе [Nemeth et. al., 2014] теоретически предполагается интенсивное двойникование лонсдейлит-алмазных композитов по плоскостям (113) и (011), эти новые типы двойников не были получены экспериментально. Тем не менее, для кубического алмаза не должно быть других типов двойникования кроме, как по плоскости (111), то есть по шпинелевому закону.

Таким образом, предполагается унаследованный характер двойниковых структур в нарастающих кристаллах кубического алмаза, что позволяет экспериментально масштабировать явление двойникования, проявившееся на наноуровне. Образование двойников, в том числе полисинтетических, по шпинелевому закону среди новообразованных кристаллов алмаза может быть обусловлено наличием двойниковой структуры затравки импактного алмаза [Kvasnytsya, Wirth, 2013], но может также зависеть от взаимного влияния кристаллов при росте в друзовом агрегате [Cherupurov et.al., 2000].

Двойникование кристаллов алмаза было предположено для деформированных, механически сдвойникованных розовых природных, алмазов, которые, как считают, образовались в результате пластической деформации кристаллов кубического алмаза в мантии Земли [Gaillou et.al., 2010]. Возможность образования лонсдейлита (дефектов упаковки в структуре кубического алмаза) предполагается как следствие деформации пород в мантии Земли, вмещающих природные алмазы (розовые, коричневые кристаллы). Кроме того, известно, что при отжиге образцов коричневых

природных алмазов при давлении порядка 7 ГПа и выше, и при температуре порядка 2000°C цвет их изменяется, то есть происходит изменение дефектно-примесной структуры алмазов. В частности, при отжиге природных коричневых безазотных алмазов типа Па при 1900-2000°C и 7 ГПа утрачивается коричневая окраска и кристаллы становятся бесцветными, то есть приобретают совершенную структуру кубического алмаза.

Двойниковые границы (плоскости двойникования) на разноориентированных выросших кристаллах отчетливо фиксируют их разнонаправленность.

5.4. Сопоставление экспериментальных данных с природными наблюдениями импактных алмазов Попигайской астроблемы

Факт искусственного образования микрокристаллов на кристаллах и фрагментах импактных алмазов интересен с точки зрения того, что наблюдаются кристаллиты микронных размеров на поверхности природных импактных частиц, обнаруженные с помощью электронной микроскопии [Сенють, 2021].

Кристалл импактного алмаза не имеет собственной кристаллографической формы, являясь параморфозой по графиту, а базовая поверхность многих кристаллов представлена крупной гранью (0001) исходного графита. Проведенные эксперименты подтвердили, что на подложке импактного алмаза как 1-го (с низким содержанием лонсдейлита), так и 2-го типа (высоким содержанием лонсдейлитового компонента) формируется зона регенерации. В этой зоне возникают субиндивиды новообразованного алмаза.

На рис. 5.9 показан увеличенный фрагмент участка образца, представленного на рис.4.13.: отдельный субиндивид новообразованного алмаза в зоне В., который находится в одной ориентировке с окружающими микрокристаллами алмаза.

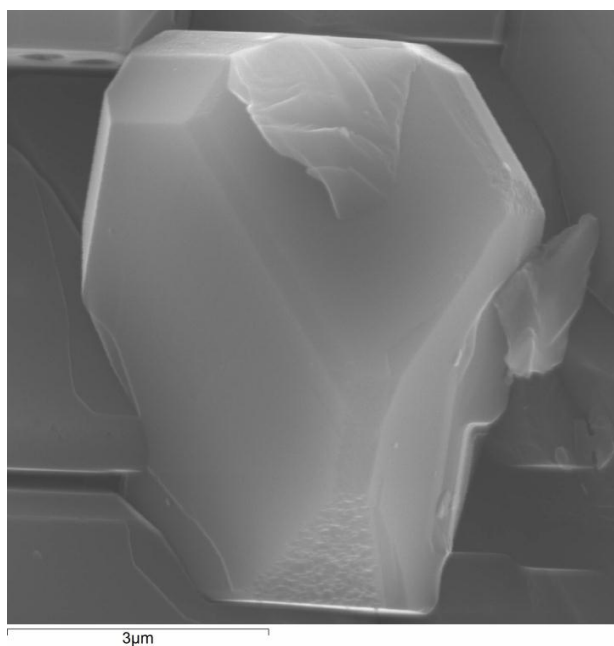
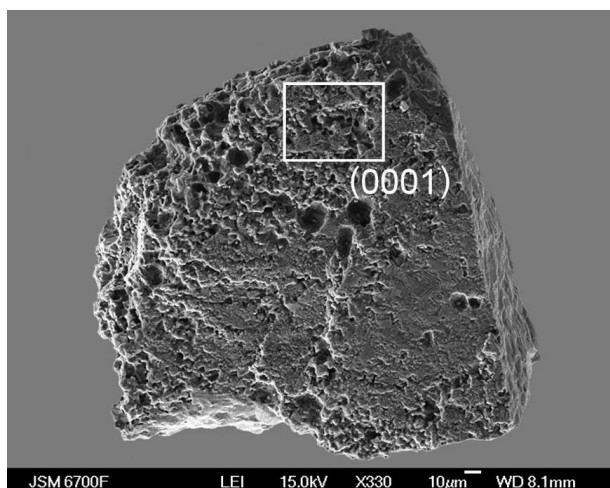
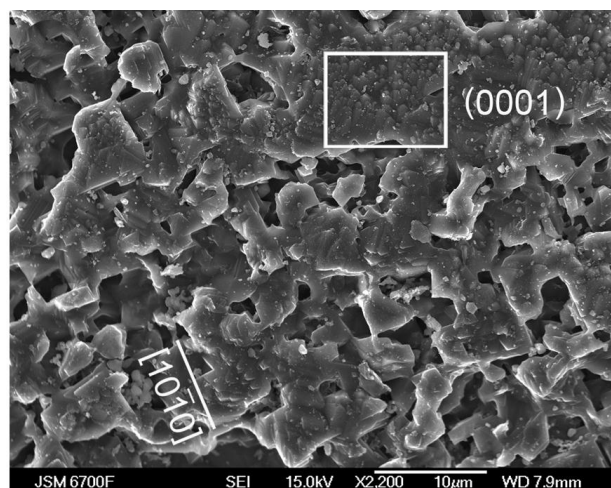


Рис. 5.9 Увеличенный фрагмент участка образца, представленного на рис.4.13. Отдельный субиндивид новообразованного алмаза в зоне В.

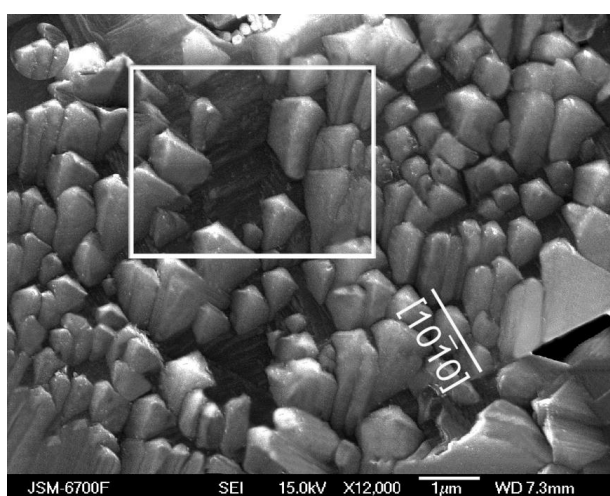
На природных кристаллах импактных алмазов также известны микронаросты в виде отдельных субиндивидов кубического алмаза в параллельной ориентации.



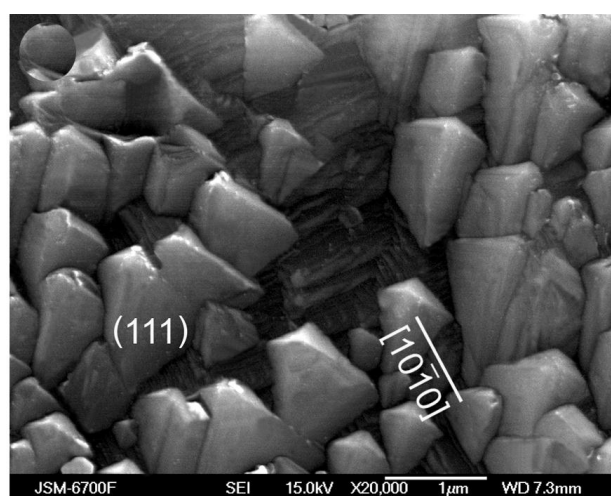
а



б



в



г

Рис. 5.10. SEM изображения поверхности природных импактных апографитовых алмазов с ориентированными микро-нанокристаллами алмаза – октаэдры выросли на (0001) поверхности, часто ось L_4 октаэдров параллельна $[001]$ плоскости матрикса алмаза из работы [Kvasnytsya, et.al., 2016]: а – «молочно-белая» параморфоза; б – поверхность параморфозы; в – г – детали поверхности с наростами октаэдров кристаллов алмаза (расположение октаэдров на изображениях а, б, в - указано белыми квадратами).

Так, среди Попигайских образцов описаны находки [Kvasnytsya, et.al., 2016] наростов микроалмазов на кристаллах «молочно-белого» цвета (рис. 5.10.), относимых нами к 1-му типу (см. рис. 2.19., образец W3). Авторы данной работы особо подчеркивают образование именно многочисленных мелких индивидов алмаза на поверхности основного кристалла, бывшей

грани (0001) графита. Важно подчеркнуть, что наблюдаемые наросты формировались исключительно в субпараллельной ориентировке. Данные о наростах кристаллов кубического алмаза на кристаллах природных импактных алмазов 2 типа отсутствуют. В связи с этим, результаты проведенных экспериментов позволяют предположить, что находки природных импактных алмазов с наростами разноориентированных индивидов могут являться характерным признаком импактных алмазов с высоким содержанием лонсдейлита, которые не испытали в процессе постимпактного события процесса перекристаллизации. Вероятно, микрокристаллы в субпараллельной ориентировке на кристаллах природных импактных алмазов без лонсдейлита могли образоваться в природных условиях на этапе снижения сверхкритических P-T параметров после импактного события в результате регенерации алмазов 1 типа по механизму перекристаллизации.

5.5 Выводы

При 5,5 Гпа и 1450°C в системе Fe-Ni-C на импактные лонсдейлитсодержащие паракристаллы алмаза происходит нарастание образований кубической алмазной фазы. Таким образом, результаты проведенного исследования демонстрируют, что на участках взаимодействия поверхности кристалла импактного алмаза с Fe-Ni расплавом происходит перекристаллизация лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата. Продемонстрированный в работе процесс регенерации поверхности импактных алмазов осуществлялся при участии металлического Fe-Ni расплава, т.к. такая среда является благоприятной для роста алмаза.

При этом установлено, что на импактных кристаллах с различным содержанием лонсдейлита регенерация поверхности сопровождается образованием как субпараллельных, так и разноориентированных субиндивидов новообразованного алмаза.

Образование двойников, в том числе полисинтетических, по шпинелевому закону среди новообразованных кристаллов алмаза может быть обусловлено наличием двойниковой структуры затравки импактного алмаза [Kvasnytsya, Wirth, 2013], но может также зависеть от взаимного влияния кристаллов при росте в друзовом агрегате [Cherupov et.al., 2000].

В работе показано, что происходит срастание исходного лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата с новообразованными кристаллами кубическим алмазом. Полученный результат подтверждает мнение [Nemeth et.al., 2014], что лонсдейлит не является самостоятельной фазой, а представляет собой специфический дефект структуры кубического алмаза.

Можно полагать, что процесс нарастания кубической фазы углерода на импактных алмазах мог происходить в природных условиях на этапе снижения сверхкритических Р-Т параметров. Вероятно, микрокристаллы в субпараллельной ориентировке на кристаллах природных импактных алмазов без (или с малым содержанием) лонсдейлита могли образоваться в природных условиях на этапе снижения сверхкритических Р-Т параметров после импактного события в результате регенерации алмазов 1 типа по механизму перекристаллизации.

Третье защищаемое положение

В системе Fe-Ni-C при 5.5 Гпа и 1450°C ориентация нарастающих микрокристаллов кубической алмазной фазы зависит от содержания лонсдейлита в исходных импактных паракристаллах: при 0-25 мол.%, формируются параллельные и субпараллельные индивиды, при 45-55 мол.% разноориентированные микрокристаллы новообразованной кубической фазы алмаза. Образование сростка субпараллельных микрокристаллов алмаза соответствует подобным образованиям на природных импактных алмазах Попигайской астерблемы с малым содержанием лонсдейлита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенного исследования было установлено, что нарастание на кристалл импактного лонсдейлитсодержащего алмаза происходит посредством кубической фазы алмаза.
2. Лонсдейлит в затравочных кристаллах сохраняется и соотношение лонсдейлит/алмаз остается неизменным при указанных параметрах опытов.
3. Нарастание лонсдейлита при параметрах опытов не происходит.
4. Основным отличием роста кристаллов на затравках импактных алмазов от роста на монокристаллической затравке кубического алмаза являлось то, что ориентация индивидов кубического алмаза относительно подложки различная и зарождение кристаллов начиналось в разных местах поверхности затравки импактного алмаза.
5. Различная ориентация индивидов кубического алмаза относительно подложки связана с различными факторами, в том числе с содержанием лонсдейлита в импактном алмазе.
6. Характерно интенсивное двойникование нарастающих кристаллов кубического алмаза, что транслирует блочное и двойниковое строение импактных алмазов.
7. На участках взаимодействия поверхности импактной затравки с Fe-Ni расплавом появляются структуры регенерации, а также выраженная зональность, и происходит перекристаллизация лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата в кристаллы кубической фазы.
8. Нарастание слоев кубического алмаза в одной ориентировке на нанокристаллической поверхности лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата 1 типа обусловлена регенерацией исходной слоистой текстуры импактных алмазов в металл-углеродном расплаве.
9. Выявлено срастание исходного лонсдейлитсодержащего алмазного субстрата с новообразованным кубическим алмазом, что более

согласуется с тем, что лонсдейлит является не самостоятельной фазой, а дефектом структуры кубического алмаза.

10. Можно полагать, что процесс нарастания кубической фазы углерода на кристаллах импактных алмазов в естественной среде (Квасница и др., 2016) происходил после импактного события на этапе снижения сверхкритических P-T параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев В.П., Угапьева С.С., Елисеев А.П., Громилов С.А., Павлушин А.Д. Якутиты – импактные алмазы Попигайской астроблемы // Руды и Металлы. – 2019. – № 2. –С. 30-37.
2. Бабич Ю.В., Бабич И.Ю. Пакетная обработка ИК-спектров алмаза для решения минералого-геохимических задач // Геохимия. –2012. –№ 8. –С. 794-800.
3. Бенделиани Н. А. Полиморфные превращения в TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 при высоких давлениях и температурах: Автореф. дис. канд. г.-м. наук: / Бенделиани Николай Александрович-МГУ, 1967. 16 с.
4. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. – М.: Наука, 1986. 221с.
5. Буланова Г.П., Специус З. В., Лескова Н. В. Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии. – Новосибирск: Наука, 1990. – 120 с.
6. Вальтер А.А., Квасница В.Н., Еременко Г.К. Строение, состав и оптические свойства параморфоз алмаза по графиту // Минералогический журнал. –1990. – Т 12. –№ 3. – С. 3-16.
7. Вальтер А.А., Еременко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.А. Ударно - метаморфогенные минералы углерода. – Киев: Наукова думка. 1992. 170 с.
8. Васильев Е.А., Петровский В.А., Силаев В.И. и др. Сравнительная спектроскопия алмазов из Попигайского кратера и якутитов // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии. Материалы минералогического семинара. Сыктывкар. Геопринт. 2013. С. 187-19.
9. Вишневский С.А., Афанасьев В.Н., Аргунов К.П., Пальчик Н.А. Импактные алмазы: их особенности, происхождение и значение. – Новосибирск: Изд. СО РАН, НИЦ ОИГГМ. 1997. 53 с.

10. Граханов С.А. Алмазы импактного генезиса в россыпях Северо-востока Сибирской платформы // Вест. Воронеж. ун-та., Сер. Геол. – 2001. – Вып. 12. –С. 236-238.
11. Дорошев А. М., Бабич Ю. В., Фейгельсон Б. Н., Нехаев П. Ю., Калинин А. А. Материал для контейнеров высокого давления // –А. с. № 4656945, 1989.
12. Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л. Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Зап. ВМО. – 1983. – Ч.112. – Вып. 3. – С.300-310.
13. Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Синякова Е.Ф., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза в системах Fe-Co-S-C и Fe-Ni-S-C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов // Геохимия. – 2012. – № 3. – С. 227-239.
14. Жимулев Е.И., Шеин М.А., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза в системе Fe – S – C // Докл. АН. – 2013. – Т. 451. – № 1. – С.73-75.
15. Жимулев Е.И., Сонин В.М., Бульбак Т. А., Чепуров А.И., Томиленко А.А., Похиленко Н.П. Летучие соединения серы в системе Fe-C-S при 5.3 ГПа и 1300°C // Докл. АН. – 2015. – Т.462. – №3. – С. 340-345.
16. Жимулев Е.И., Сонин В.М., Миронов А.М., Чепуров А.И. Влияние содержания серы на кристаллизацию алмаза в системе Fe-C-S при 5.3-5.5 ГПа и 1300-1370°C // Геохимия. – 2016. – №5. – С. 439-446.
17. Жимулев Е.И., Бабич Ю.В., Карпович З.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Об образовании малоазотных алмазов в системе Fe–C–S //Докл. АН. 2020. том 494, № 1, с. 39–42
18. Каминский Ф.В., Блинова Г.К., Галимов Э.М., Гуркина Г.А., Ключев Ю.А., Кодина Л.А., Коптиль В.И., Кривонос В.С., Фролова Л.Н., Хренов А.Я. Поликристаллические агрегаты алмаза с лонсдейлитом из россыпей Якутии // Минералогический журнал. – 1985. –Т. 7. –№ 1. –С. 27-35.

19. Квасница В.Н., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм микрокристаллов алмаза. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. 224 с.
20. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. – 1939. –Т.8. – №10. –С. 1519-1534.
21. 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.АН. – 2002. – Т.382. – №1. – С. 106-109.
22. Малиновский И. Ю., Ран Э. Н. Влияние изостатического давления на прочность материалов. Экспериментальные исследования по минералогии. –Новосибирск, 1978. С. 117-137.
23. Малиновский И. Ю., Годовиков А. А., Ран Э. Н., Чепуров А. И. Анализ основных параметров и выбор оптимальной конструкции многопуансонного блока аппаратов типа “разрезная сфера”// Тез.докл. Междунар. семинара «Сверхтвердые материалы». – Киев. –1981. –Т.1. –С. 45-46.
24. Масайтис В.Л., Шафрановский Г.И., Грив Р.А.Ф., Передери У.В., Балмасов Е.Л., Федорова И.Г. Алмазы из зювитов импактной структуры Садбери, Онтарио, Канада // Записки ВМО. – 1997. –Ч. 126. –№ 4. – С. 1-6.
25. Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И., Селивановская Т.В., Шафрановский Г.И. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы. – СПб.: Изд. ВСЕГЕИ. 1998. 178 с.
26. Масайтис В.Л. Сотворены силами небесными // Природа, 1999. №10. С.79-88.
27. Масайтис В.Л. Импактные алмазы Попигайской астроблемы: основные свойства и практическое применение // Записки ВМО. – 2013. – Ч. 162. –№ 2. – С. 1-10.
28. Налетов А.М., Непша В.И., Клюев Ю.А. и др. Структура и свойства лонсдейлитсодержащих алмазов // Тр. ВНИИалмаза. – 1985. – С. 75-83.
29. Орлов Ю.М. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1984. – 264 с.

30. Отчет по теме НИР:2014 VIII.72.1.1. Алмазоносные кимберлиты и редкометальные карбонатиты севера сибирской платформы: «Условия образования и критерии локализации в связи с особенностями эволюции литосферы». ИГМ СО РАН, 2014, Новосибирск.

31. Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Овчинников Ю.И., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование взаимодействия расплава пентландита с углеродом при мантийных P-T параметрах: условия кристаллизации алмаза и графита // ДАН. – 2003. – Т.392. – №3. – С. 1-4.

32. Пепекин В. И. Синтез алмаза (обзор) // Химическая физика. – 2010. –Т. 29. –№9. – С. 52-55.

33. Платен Б. Многопоршневой аппарат высокого давления и высоких температур. - В кн.: Современная техника сверхвысоких давлений, 1964. С.191-216.

34. Похиленко Н.П. Минерально-сырьевые ресурсы арктической зоны республики Саха (Якутия) // Экономика востока России. –2015. – № 2 (4). – С. 12-20.

35. Похиленко Н. П., Соболев Н.В., МакДональд Дж.А., Холл А.Е., Ефимова Э.С., Зедгенизов Д.А., Логвинова А.М., Реймерс Л.Ф. Кристаллические включения в алмазах из кимберлитов района Снеп-Лейк: новые свидетельства аномального строения литосферы // Докл. АН. –2001. – Т.380. –С. 374-379.

36. Решетняк Н.Б., Езерский В.А. Комбинационное рассеяние света в природных алмазах. // Минералогический журнал. – 1990. –Т. 12.– № 5. –С. 3-9

37. Самсонов Н.Ю., Крюков Я.В. Попигайское месторождение алмаз-лонсдейлитового сверхабразивного материала – арктический проект с высоким инновационным потенциалом // Арктика: экология и экономика. – 2018. –№ 1. –С. 15-25.

38. Сенють В.Т. Спекание композиционных материалов инструментального назначения на основе импактных алмазов в условиях

высоких давлений и температур // Вести Национальной академии наук Беларуси. –2021. –Т.66. – № 1. – С. 47-57.

39. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. – Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.

40. Соболев Н.В. Парагенезисы алмаза и проблема глубинного минералообразования // Зап. ВМО. – 1983. – Ч. СХП. – Т.4. – С. 389-397.

41. Сохор М.И., Футергендлер С.И. Рентгенографическое исследование образования кубический алмаз- лонсдейлит // Кристаллография. – 1974. –Т. 19 (4). –С. 758-762.

42. Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Бульбак Т.А. и др. Особенности состава летучих компонентов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe-S-C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Докл. АН. –2018. –Т. 482. –№2. –С. 204-208.

43. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. 192 с.

44. Чепуров А. А., Жимулев Е. И., Ишутин И. А., Карпович З. А., Лин В. В., Сонин В.М., Чепуров А. И. Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления и температуры для обработки алмаза. Патент РФ № 2 705 962 Дата подачи заявки: 09.04.2019,Опубликовано: 12.11.2019

45. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Соболев Н.В. Образование алмаза в системе (Fe,Ni)-S-C-H при высоких РТ-параметрах // Докл. АН. – 1994. – Сер. геол. – Т.336. – №2. – С.238-240.

46. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. – Новосибирск СО РАН, 1997. 196 с.

47. Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Включения металла-растворителя и окраска в борсодержащих монокристаллах искусственного алмаза // Зап. РМО. – 2006. – Т. 48. – № 6. – С. 97-101.

48. Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. О кристаллизации алмаза в металл-сульфидных расплавах // Докл.АН. – 2009. – Т. 428. – № 1. – С.101-103.
49. Чепуров А. И., Жимулев Е. И., Сонин В. М., Чепуров А. А., Карпович З. А., Горяйнов С. В., Афанасьев В. П., Похиленко Н. П. Морфология кристаллов, нарастающих на импактные алмазы Попигайской астроблемы (экспериментальные данные) // Докл. РАН. – 2021. – Т. 500. – № 1. –С. 33–37
50. Шафрановский Г.И. Кристалломорфология параморфоз алмаза по графиту // Записки ВМО. –1985. –Ч. 114. – №1. –С. 30-34.
51. Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рогозин А.Л. Мэйджоритовые гранаты в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Докл.АН. – 2010. –Т.432. –№6. –С. 811-814.
52. Шипило В. Б., Плышевская Е. М., Бельский И. М. Реперные точки для аппаратов высокого давления с твердой средой, передающей давление // Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. – М., 1978. С. 202-203.
53. Шумилова Т. Г., Майер Е., Исаенко С. И. Природный монокристаллический лонсдейлит. Докл. АН. –2011. –V. 441. –№ 2. – Р.236-239.
54. Шушканова А.В., Литвин Ю.А. Образование поликристаллов алмаза в пирротин-углеродном расплаве (эксперимент при 6.7 ГПа) // Докл.АН. – 2005. – Т. 409. – №3. – С.394-398.
55. 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.

56. Anguita J.V., Silva S.R.P., Young W. Photoluminescence from polymer-like hydrogenated and nitrogenated amorphous carbon films. // *J Appl Phys.* – 2000. – V. 88: –P.5175-5179.
57. Afanasiev V., Gromilov S., Sonin V., Zhimulev E., Chepurov A. Graphite in rocks of the Popigai impact crater: residual or retrograde? // *Turkish Journal of Earth Sciences.* – 2019. – V. 28. –P. 470-477.
58. Aulbach S., Stachel T., Creaser R.A., Heaman L.M., Shirey S.B., Muehlenbachs K., Eichenberg D., Harris J.W. Sulphide survival and diamond genesis during formation and evolution of Archaean subcontinental lithosphere: A comparison between the Slave and Kaapvaal cratons // *Lithos.* – 2009. – V.112S . – P.747-757.
59. Barnett J.D. and Hall H.T., High pressure-high temperature x-ray diffraction apparatus // *Rev. Sci. Instrum.* –1964. –V.35. –№2. –P. 175–182.
60. Bassett W.A., Diamond anvil cell, 50th birthday // *High Press. Res.* – 2009 –V.29. – №2. –P. 165–186.
61. Beveratos A., Brouri R., Gacoin T., Poizat J.-P., Grangier P., Nonclassical radiation from diamond nanocrystals // *Phys. Rev.* – 2001. – V .64. – P.061802
62. Boyd F.R., Finnerty A.A. Conditions of Origin of Natural Diamonds of Peridotite Affinity // *J. Geophys. Res.* –1980. –V. 85. –P. 6911-6918.
63. Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond // *Philosophical Magazine B.* – 1995. – V. 72. – № 3. – P. 351.
64. Bulanova G.P. Formation of diamond // *J. Geochem. Explor.* – 1995. – V. 53. – P.1-23.
65. Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G., Shestakova O.V., Barnes S.J. Trace elements in sulfide inclusions from Yakutian diamonds // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1996. – V. 124. – P. 111-125.
66. Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J, Gobbo L. Mineral inclusions in sub-lithospheric diamonds from Collier

4 kimberlite pipe, Juina, Brazil; subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2010. –V. 160. – P. 489-510.

67. Bundy F.P., Kasper J.S. Hexagonal Diamond – A New Form of Carbon // *Journal of Chemical Physics.* – 1967. –V. 46 (9). –P. 3437-3446.

68. Burns R.C., Hansen J. O., Spits R. A., Sibanda M., Weibourn C.M., Welch D.L. Growth of high purity large synthetic diamond crystals // *Diamond relat. Mater.* –1999. –V. 8. –P. 1433-1437.

69. Chen N., Ma H., Fang C., Li Y., Liu X., Z. Zhou, Jia X. Synthesis and characterization of IIa-type S-doped diamond in FeNi catalyst under high pressure and high temperature conditions.// *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* –2017. –V.66. – P.122–126.

70. Chepurov A., Sonin V., Dereppe J-M., Zhimulev E., Chepurov A. How do diamonds grow in metal melt together with silicate minerals? An experimental study of diamond morphology // *European Journal of Mineralogy.* – 2020. –V. 32. –P. 41-55.

71. Chepurov A.I, Sonin V.M, Fedorov A.I. Formation on growth twins on mutual contact of diamond crystals // *Crystal Research and Technology.* –2000. – V. 35. – №8. –P. 921-926.

72. Chrenko R.M., Strong H.M., Tuf R.E. Dispersed paramagnetic nitrogen content of large laboratory diamonds.// *Phil.Mag.* –1971. –V.23. –P. 313-318.

73. Chudinovskikh L., Boehler R. High-pressure polymorphs of olivine and the 660-km seismic discontinuity // *Nature.* – 2001. – V. 411. – P. 574-577.

74. Collins A.T. The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy // *Diamond and Related Materials.* – 2003. – V. 12. – № 10-11. – P. 1976-1983.

75. Corgne A., Wood B. J., Fei Y. C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals // *Geochimica et Cosmochimica Acta .* – 2008. – V.72. – P. 2409-2416.

76. Dasgupta R., Buono A., Whelan G., Walker D. High-pressure melting relations in Fe-C-S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2009. – V.73. – P. 6678-6691.
77. Davies G. Dynamic Jahn-Teller distortions at trigonal optical centres in diamond.// *J. Proc C.* –1979. –V.12–P. 2551-2566.
78. Davies G. Properties and growth of diamond. INSPEC, London, UK.
79. Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., McCandless T.E. Inclusions in diamonds from the K14 and K10 kimberlites, Buffalo Hills, Alberta, Canada; diamond growth in a plume? // *Lithos.* – 2004. –V. 77. – P. 99-111.
80. Day, H.W. A revised diamond-graphite transition curve // *Am. Mineral.*, . –2012 . –V.97 (1), . –P. 52-62.
81. Decker D.L., Basset W.A., Merrill L., Hall H.T., Barnett J.D. High-pressure calibration a critical review.// *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1972. –V. 1. – P. 1–79.
82. Deines, P., Harris, J.W., Gurney, J.J., The carbon isotopic composition and nitrogen content of lithospheric and asthenospheric diamonds from the Jagersfontein and Koffiefontein kimberlite, South Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1991. – V. 55. – P. 2615-2625.
83. Deines P., Harris J.W. Sulfide inclusion chemistry and carbon isotopes of African diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1995. – V. 59. – P. 3173-3188.
84. Denisov V.N., Mavrin B.N., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Aksenenkov V.V., Kirichenko A.N., Kuzmin N.V., Kulnitskiy B.A., Perezhugin I.A., Blank V.D. First-principles, UV Raman, X-ray diffraction and TEM study of the structure and lattice dynamics of the diamond-lonsdaleite system / // *Diamond and Related Materials.* – 2011. –V. 20. –P. 951-953.

85. D'Haenens-Johansson U., Edmonds A., Green B., Newton M., Davies G., Martineau P., Khan R., Twitchen D. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84. – № 24. – P. 245208.
86. Ding L., Ma H., Fang S., Yang Z., Chen L., Wang F., Jia X. Study on synthesis of diamond by adding magnesium silicate pentahydrate in Fe-Ni-C system.// *Journal of Crystal Growth*. – 2020. –V.533 –P.125463
87. Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT-Treated Diamonds, *Diamonds Forever*. – Springer-Verlag: Berlin. Heidelberg. 2013.
88. Dobrzhinetskaya L. F., Eide E.A., Larsen R.B., Sturt B.A., Tronnes R.G., Smith D.C., Taylor W.R., Posukhova T.V. Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Novey // *Geol.* –1995. –V. 23. – P. 597-600.
89. Dyer H.B., Raal F.A., du Preez L., Loubser I.H.W. Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond. // *Phil.Mag.*, –1965. –V. 11. №.112. –P. 763-774.
90. M.D. Eisaman, J. Fan, A. Migdall, S.V. Polyakov, Single-photon sources and detectors // *Rev. Sci. Instrum.* –2011. –V. 82 –P. 071101.
91. Erskine D.J., W.J. Nellis. Shock-induced martensitic phase transformation of oriented graphite to diamond // *Nature*. – 1991. – V.349. – P.317-319.
92. Epain R., Susse C., and Vodar B., Appareils étanches, à coins mobile, pour production de très hautes pressions statiques en milieu solide // *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, Ser. A*. – 1967. V. 265– P. 323–326.
93. Fernandez-Lorenzo C., Araujo D., Gonzalez-Manas M., Martin J., Navas J., Alcantara R., Villar M.P., Bagriantsev D. Multi-technique analysis of high quality HP-HT diamond crystal // *J.Cryst. Growth*. – 2012. – V.353. – P.115-119.

94. Field, E.J. The properties of natural and synthetic diamond; Academic Press: – London, 1992. 710 pp.
95. Forman R.A., Piermarini G.J., Barnett J.D. & Block S., Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence // Science. –1972. –P. 284-285.
96. Gaillou E., Post J.E, Bassim N.D., Zaitsev A.M., Rose T., Fries M.D., Stroud R.M., Steele A., Butler J.E. Spectroscopic and microscopic characterization of color lamellae in natural pink diamond. //Diam. Rel. Mater. –2010. –V. 19. – P. 12071220.
97. Goryainov S.V., Likhacheva A.Y., Rashchenko S.V., Shukin A.S., Afanas'ev V.P., Pokhilenko N.P. Raman identification of lonsdeilite in Popigai impactites // Journal of Raman Spectroscopy. – 2014. – V. 45. –P. 305-313.
98. Grieve, R.A.F. Economic natural resource deposits at terrestrial impact structures. Mineral Deposits and Earth Evolutions.// Geol.Soc. Spec. Publ. –2005. –V. 248. –P.1–29.
99. Gromilov S.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., Sukhikh, A.S., Chepurov A.A., Shcheglov D.V. Formation of two crystal modifications of $\text{Fe}_7\text{C}_{3-x}$ at 5.5 GPa// J. Appl. Cryst. –2019. –V.52. –P. 1378-1384
100. Gurney J.J., Helmstaedt H. H., Richardson S. H., Shirey S. B. Diamond through Time // Soc. of Econ. Geolog., inc. Economic Geology. – 2010. – V.105. – P.689-712.
101. Haggerty S. E. Diamond genesis in multiply-constrained model // Nature. – 1986. – V. 320. – № 6057. – P. 34-38.
102. Hall H.T., Some high-pressure, high-temperature apparatus design considerations – Equipment for use at 100000 atmospheres and 3000°C. // Rev. Sci. Instrum. –1958. –V.29. – №4. –P. 267-275.
103. Hall H.T., High pressure methods, in High Temperature Technology // –McGraw-Hill, New York. –1960. –P. 145-156.
104. Hall H.T., Anvil guide device for multiple-anvil high pressure apparatus // Rev. Sci. Instrum. – 1962. –V. 33. –№11. – P. 1278-1280.

105. Hall H.T., High pressure apparatus – Ram-in-tie-bar multianvil presses // *Rev. Phys. Chem. Jpn.* – 1967. –V.37. –№2. –P. 63-71.
106. Hall A.E., Smith C.B. Lamproite diamonds are they different // *Kimberlite occurrence and origin a basis for conceptual models in exploration* // Perth.: –Univ. of Western Australia. – 1984. –P. 167-212.
107. Harris J.W. Diamond geology // *The properties of natural and synthetic diamond* / Ed. by Field J.E. – L.:Academ. Press., 1992. – P.345-393.
108. Harris J., Hutchison M.T., Hursthouse M., Light M., Harte B. A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower-mantle diamonds // *Nature.* – 1997. –V. 387. – P. 486-488.
109. Harte, B. Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones // *Mineral. Mag.* – 2010. – V. 74. – P. 189-215.
110. Harte B., Harris J., Hutchison M., Watt G., Wilding M. Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil // *Mantle petrology: Field observations and high-pressure experimentation: A tribute to Francis R.(Joe) Boyd.* – 1999. – V. 6. –P. 125-153.
111. Hazen R.M., Downs R.T., Jones A.P., Kah L. Carbon mineralogy and crystal chemistry // *Review Mineral. Geochem.* – 2013. – V. 75. – P.7-46.
112. Huong H.V., Structural studies of diamond films and ultrahard materials by Raman and micro-Raman spectroscopies // *Diam.Relat.Mater.* –1991. –V.1 –P. 33-41.
113. Hough R.M., Gilmour I., Pillinger C.T., Arden J.W., Gilkess K.W.R., Yuan J., Milledge H.J. Diamond and silicon carbide in impact melt rock from the Ries impact crater // *Nature.* –1995. – V. 378. –P. 41-44.
114. Hutchison M., Cartigny P., Harris J. Carbon and nitrogen compositions and physical characteristics of transition zone and lower mantle diamonds from Sao Luiz, Brazil // *Proceed. of the VII International Kimberlite Conference, Cape Town, South Africa.* – 1999. – P. 372-382.

115. Hutchison M., Hursthouse M., Light M. Mineral inclusions in diamonds: associations and chemical distinctions around the 670-km discontinuity // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 2001. – V. 142. P. 119-126.

116. Ito E., Theory and practice – Multianvil cells and high-pressure experimental methods, in *Theory and Practice – Multianvil Cells and High-Pressure Experimental Methods* // G.D. Price, Ed., Elsevier, Amsterdam. – 2007. – P. 198-230.

117. Ito E. and Yamada H., Stability relations of silicate spinels, ilmenites, and perovskites, in *High-Pressure Research in Geophysics*, S. Akimoto and M.H. Manghnani, Ed. // *Center for Academic Publication/D. Reidel, Tokyo/Dordrecht.* – 1982. – P. 405-419.

118. Ito E. and Takahashi E., Ultrahigh-pressure phase transformations and the constitution of the deep mantle, in *High-Pressure Research in Mineral Physics*, M.H. Manghnani and Y. Syono, Ed. // *Terra Scientific Publishing/American Geophysical Union, Tokyo/Washington.* – 1987. P. 221-229.

119. Iwasaki T., Ishibashi F., Miyamoto Y., Doi Y., Kobayashi S., Miyazaki T., Tahara K., Jahnke K.D., Rogers L.J., Naydenov B., Jelezko F., Yamasaki S., Nagamachi S., Inubushi T., Mizuochi N., Hatano M. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond // *Scientific Reports.* – 2015. – V. 5. – P. 12882.

120. Jaques A.L., Hall A.E., Sheraton J.W., et.al. Composition of crystalline inclusions and C-isotopic composition of Argyle and Ellendale diamonds // 4th Int. Kimberlite Conf. «Kimberlites and Related rocks». – 1989. – V.2. – P.966-989. (*Geol. Soc. Aust. Spec.Publ.:V.14*)

121. Kaiser W., Bond W. Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond // *Physical Review.* – 1959. – V. 115. – P. 857.

122. Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryayev A.A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Contrib. Mineral. and Petrol.* – 2001. – V. 140. – P. 734-753.

123. Kanda H. and Oshawa T. Growth hillocks on the “111” surface of high pressure synthetic diamond // *Diamond and Related Materials*. –1996. –V.5. –№ 1. – P. 8-12
124. Kawai N., A static high pressure apparatus with tapering multi-pistons forming a sphere I, *Proc // Jpn. Acad.* –1966. –V.42– №4. –P. 385-388.
125. Kawai N. and Endo S., Generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus // *Rev. Sci. Instrum.* –1970.–V.41.–№8. –P. 1178-1181.
126. Kawai N., Endo S., and Ito K., Split sphere high-pressure vessel and phase equilibrium relation in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 // *Phys. Earth Planet. Inter.* –1970. –V.3. –P. 172-175.
127. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // *J. Geophys. Res.* – 1976. –V. 8. –№14. –P. 2467-2470.
128. Khokhryakov A.F., Pal’yanov Y.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Y.M., Sokol A.G., Hartwig J., Masiello F. Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds // *J.Cryst. Growth.* – 2011. – V.317. – P.32-38.
129. Koeberl C., Masaitis V.L., Shafranovsky G.I., Gilmour I., Langenhorst F., Schrauder M. Diamonds from the Popigai impact structure, Russia // *Geology.* – 1997. – V. 25. –P. 967.
130. Komarovskikh A., Uvarov M., Nadolinny V., Palyanov Yu. Spin Relaxation of the Neutral Germanium-Vacancy Center in Diamond. *Physica status solidi A - Applications and materials science.* – 2018. –№215 (22). P. 1800193.
131. Kovalenko, T.V., Ivakhnenko, S.A., and Kutsai, A.M. Boron-containing impurity centers in diamonds grown in the magnesium–carbon system, in *Rock_Destruction and Metal_Working Tools. Techniques and Technology of Their Applications. Collected Research Papers.* – Kyiv: ISM NAN Ukrainy. –2015, –V. 18. –P. 220–224.
132. Kovalenko, T., Ivakhnenko, S., Gontar, O., et al., Diamond single crystals with semiconducting properties grown in Mg–C system //in *EMRS 2016 Fall Meeting, Poland, Warsaw, 19–22 September.* –2016. –P. 121.

133. Kovalenko, T.V., Ivakhnenko, S.A., Lysakovskiy, V.V., Gordeev, S.A., and Burchenya, A.V., Defect_and_impurity state of diamond single crystals grown in the Fe–Mg–Al–C system // *J. Superhard Mater.* –2017. –V. 39. –№. 2. – P. 83–87.

134. Kraus D., Ravasio A., Gauthier M., Gericke D.O., Vorberger J., Frydrych S., Helfrich J., Fletcher L.B., Schaumann G., Nagler B., Barbrel B., Bachmann B., Gamboa E.J., GoËde S., Granados E., Gregori G., Lee H.J., Neumayer P., Schumaker W., DoËppner T., Falcone R.W., Glenzer S.H. & Roth M. Nanosecond formation of diamond and lonsdaleite by shock compression of graphite // *Nature Communications*, 2016. DOI: 10.1038/NCOMMS10970.

135. Kumazawa M., Multiple anvil sliding system – A new mechanism of producing very high pressure in a large volume // *High Temp.-High Press.* –1971. – 3–P. 243–260.

136. Kvasnytsya V.M. Unusual nano-microcrystals of natural diamond // *J. Superhard Materials.* – 2018. – 40. – V.4. – P. 229-235.

137. Kvasnytsya V., Wirth R. Micromorphology and internal structure of apographitic impact diamonds: SEM and TEM study // *Diamond and Related Materials.* – 2013. –V. 32. – P. 7-16.

138. Kvasnytsya V., Wirth R., Piazzolo S., Jacob D.T., Trimby P. Surface morphology and structural types of natural impact apographitic diamonds // *Journal of Superhard Materials.* – 2016. – V. 38 (2). – P. 71-84.

139. Li Y., Jia X. P., Yan B. M., Zhou Z.X., Fang C., Zhang Z. F., Sun S.S., Ma H.A. The characteristics of diamond crystallized from carbonyl nickel powders at high pressure and high temperature conditions // *J. Cryst. Growth.* – 2012. – V.359 . – P.49-54.

140. Lin I.-C., Lin C.-J., Tuan W.-H. Growth of diamond crystals in Fe-Ni metallic catalysis // *Diamond relat. mater.* . – 2011. – V.20 . – P.42-47.

141. Liu W.Q., Ma H.A., Li X.L., Liang Z.Z., Li R., Jia X. Effects of additive on the HPHT diamond synthesis in a Fe-Mn-C system // *Diamond relat. mater.* – 2007. – V. 16. – P.1486-1489.

142. Liu X. B., Ma H. A., Zhang Z. F., Zhao M., Guo W., Hu M. H., Huang G. F., Li Y., Jia X.P. Effects of zink additive on the HPHT synthesis of diamond in Fe-Ni-C and Fe-C systems // *Diamond relat. mater.* – 2011. – V.20. – P.468-474.
143. Lloyd E.C., Hutton U.O., and Johnson D.P. Compact multi-anvil wedge-type high pressure apparatus.// *J. Res. Natl. Bur. Stand. C: Eng. Instrum.* – 1959. –V.63C. –P. 59-64.
144. Lord O. T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D., Clark S.M. Melting in the Fe-C system to 70 GPa // *Earth and Planet. Sci. Lett.* – 2009. – V. 284. – P.157-167.
145. Loubser H.N., van Wyk J.A., Optical spin-polarisation in a triplet state in irradiated and annealed type Ib diamonds // *Diamond Research* –1977. –№11. – P. 4-14.
146. Lysakovskii, V.V., Special features of growing diamond single crystals in the Fe–Co–Zr–C system. // *J. Superhard Mater.*, –2014. – V. 36. №. 5. – P.303–307.
147. Lysakovskiy V.V., Novikov N.V., Ivakhnenko S.A., Zanevskyy O.A., Kovalenko T.V. Growth of structurally perfect diamond single crystals at high pressures and temperatures // *Review. Journal of Superhard Materials.* –2018. – V.40. — P. 315-324.
148. Malinovsky I.Y., Shurin Ya.I., Ran E.N., Godovikov A.A., Kalinin A.A., and Doroshev A.M., A New Type of “Split Sphere” Apparatus, DELP International Symposium-Second Japan-USSR Symposium // –Misasa, Japan, 1989, 620 p.
149. Marx P.C. Pyrrotine and the origin of terrestrial diamonds // *Mineral. Mag.* – 1972. – V. 38. – P. 636-638.
150. Masaitis V.L. Impact diamonds of the Popigai astrobleme: Main properties and practical use // *Geology of Ore Deposits.* – 2013. – V. 55 (8). –P. 607-612.

151. Massonne H.-J. A new occurrence of microdiamonds in quartzofeldspathic rocks from the Saxonian Erzgebirge, Germany, and their metamorphic evolution // Proceed. VIIth Int. Kimberlite Conf. / Ed. by Gurney J.J., Gurney J.L., Pascoe M. D., and Richardson S. H. – P.H. Nixon Volume: Cape Town, 1999, –V. 2. – P. 533-539.
152. McDade P., Harris J. Syngenetic inclusion bearing diamonds from Letseng-la-Terai, Lesotho // Proceed. of the VII-th Int. Kimberlite Confer. – 1999. – P. 557-565.
153. Meyer H.O.A. Inclusions in diamond // Mantle xenoliths. – New York: John Wiley&Sons. – 1987. –P. 501-533.
154. Mohammed K., Davies G., Collins A. T. Uniaxial stress splitting of photoluminescence transitions at optical centres in cubic crystals: theory and application to diamond // J. of Phys. C: Sol. St. Phys. –1982.–V.15 –P. 2779-2788.
155. Moore H. O., Gurney J.J. Mineral inclusions in diamonds from the Monastery kimberlite, South Africa // 4th Int. Kimberlite Conf.: Extended abstr. – Perth. 1986. P. 406-409.
156. Moore R., Gurney J. Mineral inclusions in diamond from the Monastery kimberlite, South Africa // Kimberlites and related rocks. – 1989. –V. 2. –P. 1029-1041.
157. Moore R.O., Gurney J.J., Griffin W.L., Shimizu N. Ultra-high pressure garnet inclusions in Monastery diamonds; trace element abundance patterns and conditions of origin // Eur. J. mineral. – 1991. –V. 3. – P. 213-230.
158. Moore R.O., Gurney J.J. Pyroxene solid-solution in garnets included in diamond // Nature. –1985. –V.318. – P. 553-555.
159. Mposkos E.D., Kostopoulos D. K. Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: A new ultrahigh-pressure metamorphic province established // Earth and Planet. Sci. Lett. –2001. –V. 192. P. 497-506.

160. Nachalnaya T.A., Andreev V.D., Gabrusenok E.V. Shift of the frequency and Stokes-anti-Stokes ratio of Raman spectra from diamond powders // *Diam.Relat.Mater.* –1994. –V. 3. –P. 1325–1328.
161. Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Shatsky V.S. A new paramagnetic Nitrogen Center in Natural Titanium-Containing Diamonds. // *Applied Magnetic Resonance.* – 2010. – №39. –P. 303-308.
162. Nadolinny V., Komarovskikh A., Palyanov Yu., Kupriyanov I., Borzdov Yu., Rakhmanova M., Yuryeva O., Veber S. EPR study of Si- and Ge-related defects in HPHT diamonds synthesized from Mg-based solvent-catalysts // *Journal of Structural Chemistry.* – 2016. – V. 57. – P. 1041-1043.
163. Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K. «Carbon in the core» revisited // *Phys. Earth and Planet. inter.* – 2009. – V.174 . – P.202-211.
164. Nemeth P., Garvie L.A.J., Aoki T., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Buseck P.R. Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material // *Nature Communications.* – 2014. –V. 20. –P. 55447
165. Ohfuji, H., Irifune, T., Litasov, K.D., Yamashita, T., Isobe, F., Afanasiev, V.P., Pokhilenko, N.P. Natural occurrence of pure nano-polycrystalline diamond from impact crater // *Scientific Reports.* – 2015. – 5:14702. DOI: 10.1038/srep14702.
166. Ohtani E., Irifune T., Hibberson W.O., and Ringwood A.E., Modified split-sphere guide block for practical operation of a multiple anvil apparatus // *High Temp. – High Press.* –1987. –V.19. – P. 523-529.
167. Otter M.L., Gurney J.J. Mineral inclusions in diamonds from the State Line Kimberlite district, North America // 4th Int. Kimberlite Conf.: Extended abstr. – Perth, 1986. – P.415-417.
168. Oxborrow M., Sinclair A.G., Single-photon sources // *Contemp. Phys.* –2005. –V. 46. –P. 173–206.
169. Palot M., Pearson D. G., Stern R.A., Stachel T., Harris J.W. Multiple growth events, processes and fluid sources involved in diamond genesis: A micro-

analytical study of sulphide-bearing diamonds from Finsch mine, RSA // *Geochim. Cosmochim. Acta* . – 2013. – V.106. – P.51-70.

170. Pal'yanov Y.N., Malinovsky I.Y., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Chepurov A.I., Godovikov A.A., and Sobolev N.V., Growth of large diamond crystals in press-free split-sphere apparatus // *Dokl. A.N. SSSR*– 1990. – V.315. – P. 1221-1224.

171. Pal'yanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Sokol A.G., Khokhriakov A.F., Gusev V.A., Rylov G.M., Sobolev N.V. High-pressure synthesis of high-quality diamond single crystals // *Diamond relat. mater.* – 1998. – V.7. – P.916-918.

172. Palyanov Yu.N., Kupriyanov I. N., Borzdov Yu. M., Surovtsev N. V. Germanium: a new catalyst for diamond synthesis and a new optically active impurity in diamond. *Scientific Reports*. – 2015. №5. –P. 14789.

173. Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Surovtsev N.V. High-Pressure Synthesis and Characterization of Ge-Doped Single Crystal Diamond // *Crystal Growth and Design*. – **2016**. – V. 16. – P. 3510-3518.

174. Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Bataleva Y.V., Kupriyanov I. N. Effect of sulfur on diamond growth and morphology in metal–carbon systems // *CrystEngComm*. –2020. –V. 22. –P.5497–5508.

175. Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Bataleva Y.V., Kupriyanov I. N. Diamond formation during sulfidation of metal–carbon melts // *Diamond & Related Materials*. – 2021. –V.120.– P.108660

176. Pan Z., Sun H., Zhang Y., Chen C. Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite // *Physical Review Letters*, 2009. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.055503.

177. Parkinson C.D., Miyazaki K., Wakita K., Barber A.J., Carswell D.A. An overview and tectonic synthesis of very high pressure and associated rocks of Sulawesi, Java and Kalimantan, Indonesia // *The Island Arc*. – 1998. –V. 7. – P.184-200.

178. Pearson D.G., Shirey S.B., Bulanova G.P., Carlson R.W., Milledge J. Dating and paragenetic distinction of diamonds using the Re-Os isotope system: Application to some Siberian diamonds // Proceed. VIIIth Int. Kimberlite Conf. / Ed. by Gurney J.J., Gurney J.L., Pascoe M.D., and Richardson S.H. – 1999. – V.2, P.H. Nixon Volume: Cape Town. – P.637-643.
179. Platen B. Von, A multiple piston, high pressure, high temperature apparatus, in Modern Very High Pressure Techniques, R.H.Wentorf // Ed., Butterworths, Washington. –1962. –P. 118-136.
180. Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A. Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap Lake-King Lake kimberlite dyke system; evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle // Lithos. –2004. –V. 7. – P. 57-67.
181. Pratesi G., Guidice A.L., Vishnevsky S., Manfredotti C., Cipriani C. Cathodoluminescence investigation on the Popigai, Ries, and Lappajärvi impact diamonds // American Mineralogist. –2003. – V. 88. –P. 1778-1787.
182. Ringwood A.E., Irifune T. Nature of the 650-km seismic discontinuity - implications for mantle dynamics and differentiation // Nature. – 1988. – V. 331. – P. 131-136.
183. Rogers L.J., Jahnke K.D., Teraji T., Marseglia L., Müller C., Naydenov B., Schauffert H., Kranz C., Isoya J., McGuinness L.P., Jelezko F., Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state, Nature Comm. –2014. –V.5 –P. 4739.
184. Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M. W., Wijbrans C. H. The stability of Fe-Ni carbides in the Earth`s mantle: Evidence for a low Fe-Ni-C melt fraction in the deep mantle // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2014. –V. 388. – P. 211–221.
185. Rusli G., Amaratunga A.J., Silva S.R.P.. Photoluminescence in amorphous carbon thin films and its relation to their microscopic properties. // Thin Solid Films. –1995. –V.270. –P.160-164.

186. Savvin A., Dormidonov A., Smetanina E., Mitrokhin V., Lipatov E., Genin D., Potanin S, Yelisseyev A., Vins V. NV– diamond laser. *Nature Communications*. – 2021. – №12. –P. 7118.
187. Scott-Smith B. H., Skinner E.M.W. Diamondiferous lamproites // *J. Geology*. – 1984. –V. 92. – P. 433-438.
188. Schumann W. *Gemstones of the World*.— Newly Revised & Expanded Fourth Edition. // Sterling Publishing Company, Inc. – 2009. — P. 41–2.
189. Sharp W.E. Pyrrhotite: a common inclusion in the South African diamonds // *Nature*. – 1966. – V.211. – № 5047. – P.402-403.
190. Shatskiy A., Borozdov Y.M., Litasov K.D., Ohtani E., Khokhryakov A.F., Pal'yanov Y.N., and Katsura T., Press less split-sphere apparatus equipped with scaled-up Kawai-cell for mineralogical studies at 10–20 GPa // *Am. Mineral*. –2011.–V.96. –№4. –P. 541–548.
191. Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nimis F.N.P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. Diamonds and the Geology of Mantle Carbon // *Revie. Mineral. Geochem*. – 2013. –V. 75. – P. 355-421.
192. Smit K.V., Shirey S.B., Richardson S.H., le Roex A.P., Gurney J.J. Re-Os isotopic composition of peridotitic sulphide inclusions in diamonds from Ellendale, Australia: Age constrains on Kimberley cratonic lithosphere // *Geochim.Cosmochim. Acta*. – 2010. – V.74. – P. 3292-3306.
193. Smith, E. M., Shirey, S. B., Nestola, F., Bullock, E. S., Wang, J., Richardson, S. H., and Wang, W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // *Science*. –2016. –V.354. –P. 1403–1405.
194. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A. Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // *Lithos*. – 2004. – V. 77. – P. 225-242.
195. Sobolev N. V., Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: A new environment for diamond formation // *Nature*. – 1990. –V. 343. – P. 742-746.

196. Sobolev N. V., Sobolev A.V., Pokhilenko N.P., Yefimova E. S. Chrome spinels coexisting with Yakutian diamonds // 28th JGG workshop on Diamonds: Extended abstr. – Washington. –1989. –P. 105-108.
197. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Kurakevych O.O., Crichton W.A., Mezouar M. Kinetics of diamond crystallization from the melt of the Fe-Ni-C system // J. Phys.Chem. – 2002 B. – V. 106. – P. 6634-6637.
198. Sonin V., Tomilenko A., Zhimulev E, Bul'bak T, Chepurov A, Babich Y, Logvinova A, Timina T Chepurov A. The composition of the fluid phase in inclusions in synthetic HPHT diamonds grown in system Fe–Ni–Ti–C // Scientific Reports – 2022. –V.12. –P.1246
199. Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. Inclusions in sublithospheric diamonds: Glimpses of Deep Earth // Elements. –2005. –V. 1. – P. 73-78.
200. Stachel T., Harris J. W. Syngenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana) – a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment // Contrib. Mineral. and Petrol. –1997. –V. 127. – P. 336-352.
201. Stachel T., Harris J.W., Aulbach. S., Deines P. Kankan diamonds (Guinea) III: delta C-13 and nitrogen characteristics of deep diamonds // Contrib. Mineral. and Petrol. – 2002. –V. 142. – P. 465-475.
202. Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // Contrib. Mineral. and Petrol. – 2000. – V. 140. –P. 16-27.
203. Stishov S.M. and Popova S.V., A new modification of silica // Geokhimiya. –1961. –V.10. –P. 837-839.
204. Strong H.M., Chrenko R.M. Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory – made diamond // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 75. – №12. – P.1838-1843.
205. Strong H.M., Wentorf R.H. Growth of large, high-quality diamond crystals at General Electric // Am. J. Phys. –1991. – V. 59. –№11. –P. 1005-1008.
206. Sumiya H., Satoh S. High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal // Diamond relat. mater. – 1996. –V.5. –P. 1359-1365.

207. Sumiya H., Toda N., Nishibayashi Y., Satoh S. Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal // *J.Cryst. Growth.* – 1997. – V. 178. – P. 485-494.
208. Tappert R., Foden J., Stachel T., Muehlenbachs K., Tappert M. and Wills K. Deep mantle diamonds from South Australia: A record of Pacific subduction at the Gondwana margin: *Geology.* – 2009. –V. 37. –P. 43-46.
209. Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J. Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* –1996. –V.60(23). – P.4725-4733.
210. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — V. 70. — P. 3764.
211. Tsuzuki A., Sago S., Hirano S., Naka S. High temperature and pressure preparation and properties of iron-carbides Fe_7C_3 and Fe_3C // *J. Mater. Sci.* – 1984. – V.19. – P. 2513-2518.
212. Turkevich V., Okada T., Utsumi W., Garan A. Kinetics of diamond spontaneous crystallization from the melt of the Fe-Al-C system at 6.5 GPa // *Diamond and Related Materials.* – 2002. – V.11. –P. 1769-1773.
213. Vereshchagin L.F., Investigation (In USSR) in the area of physics of high pressure, in *Progress in Very High Pressure Research / F.P. Bundy, W.R. Hibbard, Jr., and H.M. Strong, Eds., John Wiley // New York.* –1961. – P. 290-303.
214. Wentorf R.H. Diamond formation at high pressures // *Advance in High-Pressure Research.* – 1974. – №4. – P. 249-281.
215. Westerlund K.J., Gurney J.J., Carlson R.W., Shirey S.B., Hauri E. H., Richardson S.H. A metasomatic origin for late Archean eclogitic diamonds: Implication from internal morphology of diamonds and Re-Os and S isotope characteristics of their sulfide inclusions from the late Jurassic Klipspringer kimberlites // *South Afr. J. Geol.* – 2004. – V. 107. – P.119-130.
216. Westerlund K.J., Shirey S.B., Richardson S.H., Carlson R. W., Gurney J.J., and Harris J. W. A subduction wedge origin for Paleoproterozoic

peridotitic diamonds and harzburgites from the Panda kimberlite, Slave craton: Evidence from Re-Os isotope systematic // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2006. – V.152. – P. 275-294

217. Woods G.S., van Wyk J.A., Collins A.T. The nitrogen content of type Ib synthetic diamond.// *Phil.Mag.* –1990. – V.62. –P.589-595.

218. Xu S., Okay A.I., Ji S., Sengor A.M.C., Su W., Lui Y., and Jiang L. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting // *Science.* –1992. – V. 256. – P. 80-82.

219. Xu J., Li W., Ma T., Li Z., Wang L., Chen K.. Novel photoluminescence from hydrogenated amorphous carbon films prepared by using xylene source// *J Mater Res.* –2001. –V.16. –P. 325-328.

220. Yang J., Xu Z., Dobrzhinetskaya L. F., Green H.W.I., Pei X., Shi R., Wu C., Wooden J. L., Zhang J., Wan Y., and Li H. Discovery of metamorphic diamonds in central China: An indication of a >4000-km long zone of deep subduction resulting from multiple continental collisions // *Terra Nova.* – 2003. – V. 15. – P. 370-379.

221. Yelisseyev A., Babich Y., Nadolinny V., Fisher D., Feigelson B. Spectroscopic study of HPHT synthetic diamonds, as grown at 1500 degrees C.// *Diamond and related materials.* – 2002a. –№ 11. –P. 22-37.

222. Yelisseyev A., Nadolinny V., Feigelson B., Babich Y. Spectroscopic features due to Ni-related defects in HPHT synthetic diamonds.// *International journal of modern physics.* – 2002b. –№16. –P. 900-905.

223. Yelisseyev A., Kanda H. Optical Centers related to 3d transition metals in diamond. *New diamond and frontier carbon technology.* – 2007. – № 17. –P. 127-178.

224. Yelisseyev A., Meng G.S. , Afanasyev V., Pokhilenko N., Pustovarov V., Isakova A., Lin Z.S., Lin H.Q.. Optical properties of impact diamonds from the Popigai astrobleme.// *Diam.Relat. Mater.* –2013. –V.37–P 8-16.

225. Yelisseyev A., Gromilov S., Afanasiev V., Sildos I, Kiisk V. Effect of lonsdaleite on the optical properties of impact diamonds // *Diamond & Related Materials*. – 2020. – V.101. – Art. 107640
226. Yelisseyev A.P., Zhimulev E.I., Karpovich Z.A., Chepurov A.A., Sonin V.M., Chepurov A.I. Characterization of the nitrogen state in HPHT diamonds grown in Fe-C system with a low sulfur addition // *CrystEngComm*. – 2022. –V.24. –P 4408–4416.
227. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. – Springer. 2001. 502 pp.
228. Zedgenizov D.A., Shatskiy A., Ragozin A.L., Kagi H. and Shatsky V.S. Merwinite in diamond from Sao Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment // *Amer. Mineral*. –2014. – V. 99. – P. 547-550.
229. Zeitlin A., High-pressure technology // *Sci. Am*. –1965.–V.212 –№5. –P. 38-46.
230. Zhukov A. Once more about the Fe-C phase diagram // *Metal. Sci. Heat. Treat.* – 2002. – V.42(1) . – P. 42-43.