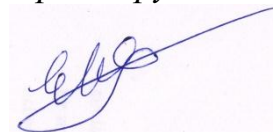


На правах рукописи



ЖИМУЛЕВ Егор Игоревич

**ГЕНЕЗИС АЛМАЗА: РОЛЬ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ РАСПЛАВОВ
(ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

НОВОСИБИРСК 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

Официальные оппоненты:

Винс Виктор Генрихович

доктор физико-математических наук. Директор ООО «ВЕЛМАН».

Гаранин Виктор Константинович

доктор геолого-минералогических наук. Профессор, академик РАН, научный руководитель минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.

Специус Здислав Витольдович

доктор геолого-минералогических наук. Заведующий лабораторией «Минералогии и петрографии» Комплексного отдела минералогических исследований Научно-исследовательского геологоразведочного предприятия НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится 28 февраля 2017 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.067.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН (в конференц-зале).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Коптюга, 3

Факс: 8 (383) 333-21-30, 333-27-92

e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН.

Автореферат разослан 15 декабря 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.г.-м.н.



О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований

К настоящему моменту, несмотря на многолетние построения теоретических моделей и экспериментальных исследований генезиса алмаза, остаются открытыми некоторые вопросы. До конца не ясна роль сульфидов в алмазообразовании. С одной стороны, сульфиды являются наиболее распространенными включениями в алмазах из трубок взрыва [Sharp, 1966; Соболев, 1974; Буланова и др., 1990; Bulanova et al., 1996; Smit et al., 2010; Palot et al., 2013]. С другой стороны, по экспериментальным данным, для синтеза и роста алмазов в сульфидном расплаве требуются более высокие P-T параметры [Wentorf, 1974; Чепуров и др., 1994а; Литвин и др., 2002; Пальянов и др., 2003; Шушканова и Литвин, 2008], чем температуры и давления, определенные по сингенетичным минералам – спутникам алмаза [Boyd, Finnerty, 1980; Stachel and Harris, 2008; Gurney et al., 2010]. Кроме того, представляет интерес рассмотрение устойчивости алмаза в железо-сульфидном расплаве при мантийных P-T параметрах, но в поле устойчивости графита. Остаются вопросы, касающиеся генезиса безазотных алмазов типа Па и голубых безазотных алмазов типа Пб [Moore, 2009]. Экспериментально не подтверждена неизменность силикатных и оксидных включений в алмазах при НРНТ-отжиге в мантии Земли. Обнаружение галогенидов (напр., NaCl и др.) как в виде включений в природных алмазах [Wirth et al., 2009], так и в кимберлитах [Kamenetsky et al., 2004; Каменецкий и др., 2006] ставит вопрос об их влиянии на морфологию алмаза при растворении.

Помимо фундаментальных исследований, решение указанных задач имеет и важное прикладное значение, поскольку позволит использовать полученные знания для прогнозирования алмазоносности кимберлитовых трубок.

Целью работы является экспериментальное моделирование образования алмазов при дифференциации силикатной и металлической фаз на этапе формирования мантии и ядра Земли, а также посткристаллизационного отжига алмазов и сохранности при выносе к поверхности Земли.

Основные задачи исследования

1. Изучить кристаллизацию алмаза и сопутствующих фаз в системах Fe-Ni-S-C, Fe-Co-S-C, Fe-S-C при высоких P-T параметрах.
2. Изучить кристаллизацию алмаза и сопутствующих фаз в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C; Fe-Ni(Co)-Ti-B-C при высоких P-T параметрах.
3. Исследовать устойчивость карбонатов (CaCO_3 , MgCO_3) в восстановительных условиях при P-T параметрах верхней мантии.
4. Изучить поведение силикатных и оксидных включений в природных алмазах при НРНТ-отжиге.
5. Исследовать влияние металл-сульфидного расплава на морфологию алмаза при мантийных P-T параметрах.
6. Исследовать влияние галогенидного и силикат-галогенидного расплава на морфологию алмаза при высоких P-T параметрах.

7. Экспериментально апробировать механизм просачивания расплава железа через твердую оливиновую матрицу при высоких P-T параметрах в контексте дифференциации силикатной и металлической фаз на раннем этапе истории Земли.

Фактический материал и методы исследования. В основу работы положены результаты многолетних (1994-2014гг.) экспериментальных исследований на многопуансонном аппарате высокого давления типа «БАРС». По теме диссертации проведено более 500 опытов при высоком давлении. При изучении полученных образцов был использован комплекс методов, включающий в себя оптическую и электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию. Работа выполнена на аппаратурной и приборной базе Института геологии и минералогии СО РАН.

Защищаемые положения

1. Введение серы в системы Fe-Ni-C-S (до 14 мас.%), Fe-Co-C-S (до 14 мас.%), Fe-C-S (до 5 мас.%) не приводит к увеличению P-T параметров синтеза и роста алмазов. Совместно с алмазом кристаллизуются графит, карбидные и сульфидные фазы. Присутствие в системе Fe-C серы сопровождается снижением содержания азота в структуре выращенных алмазов, а также сложным составом газовой фазы ростовой системы, включая летучие соединения серы и высокомолекулярные углеводороды (ТУВ).

2. Кристаллы алмаза типа IIa в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C и типа IIb в системах Fe-Ni(Co)-Ti-B-C образуются при 5.5 – 6.0 ГПа и 1350 – 1450 °С при генерации резко-восстановительных условий. НРНТ-обработка алмазов типа IIb при 7 ГПа и 2000°С не приводит к изменению распределения примесных борсодержащих центров в кристаллах.

3. В углеродсодержащих системах: MgCO₃-Ca(OH)₂-Fe-SiO₂ (3.0 ГПа, 1300°С, буфер Ti-TiO₂); Fe-C-серпентин (2-4 ГПа 1200°С, буфер IW) C-O-H флюид имеет сложный молекулярный состав, включая тяжелые углеводороды и их кислородсодержащие аналоги. В данных системах получен полный набор предельных углеводородов от метана (CH₄) до гексадекана (C₁₆H₃₄).

4. Включения оливина, граната, шпинели, хромита при НРНТ-воздействии (до 7ГПа, до 1800°С) инертны к алмазу-хозяину, поэтому они не изменяются в постростовой период нахождения алмазов в мантии Земли. Серосодержащий расплав железа состава Fe - 80 мас.% (~70 ат.%); S - 20 мас.% (~30 ат.%) при 4 ГПа и 1400°С является агрессивной средой по отношению к алмазу. При растворении в нем плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза преобразуются в кривогранные индивиды с формой октаэдроиды и морфологическими скульптурами, подобными природным алмазам из кимберлитов. Вследствие низкой растворимости углерода при 3 ГПа и 1300-1400°С галогенидные (NaCl, NaF) и силикат-галогенидные (NaCl-силикатный расплав, NaF-силикатный расплав) системы являются благоприятной средой для сохранности алмазов.

Научная новизна

1. Разработана методика выращивания алмазов в системах Fe-Ni-S-C, Fe-Co-S-C, Fe-S-C на многопуансонных аппаратах высокого давления типа «БАРС». Впервые получены и изучены кристаллы алмаза в системах Fe-S-C (серы менее 5 мас. %), Fe-Ni-S-C, Fe - Co-S-C-Ti (серы менее 14 мас. %). Установлены летучие соединения серы, образовавшиеся в системе Fe-C-S при 5.3 ГПа и 1300 °С.

2. Исследованы кристаллы алмаза и сопутствующие им фазы, выращенные в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C; Fe-Ni(Co)-Ti-B-C. Предложена модель генезиса природных безазотных алмазов типа Па в условиях резко-восстановительной обстановки.

3. Установлено, что CaCO₃ при 4 ГПа и 1350°С и восстановительных условиях вступает во взаимодействие с железом с образованием твердого углерода (графита). В системах MgCO₃-Ca(OH)₂-Fe-SiO₂, Fe-C-серпентин при 2 – 4 ГПа и 1200 – 1400°С впервые получены тяжелые углеводороды парафинового ряда.

4. Экспериментальные данные по НРНТ-отжигу (7 ГПа и 1800°С) природных и искусственных алмазов с силикатными и оксидными включениями свидетельствуют об их инертности по отношению к алмазу, что способствует полной сохранности таких включений.

5. Установлено, что при мантийных параметрах (4 ГПа, 1400°С) в серосодержащем расплаве железа состава (Fe-80 мас.% (~70 ат.%); S-20 мас.% (~30 ат.%)) плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза преобразуются в кривогранную форму октаэдроида с морфологическими характеристиками, подобными природным алмазам.

6. Силикат-галогенидная (NaCl, NaF) среда в отсутствие водосодержащего флюида по экспериментальным данным (2 ГПа 1300 – 1400°С) является благоприятной по отношению к алмазу и способствует его сохранности при транспортировке к поверхности Земли.

7. Экспериментально установлена возможность просачивания расплава железа через твердую оливиновую матрицу при высоких P-T параметрах. При этом скорость просачивания может достигать 2.5 мм/ч.

Практическая значимость

1. Новые экспериментальные данные, представленные в настоящей работе, такие как моделирование дифференциации силикатной и металлической фаз и роль металл-сульфидных расплавов в процессах алмазообразования на раннем этапе истории Земли; абиогенное происхождение тяжелых углеводородов могут быть использованы для построения новых теоретических моделей процессов, происходивших в Земле, и способствовать решению фундаментальных проблем геологии.

2. Разработанные методы выращивания синтетических кристаллов алмаза на многопуансонном аппарате высокого давления типа «БАРС» могут быть использованы для получения алмазов и улучшения их свойств.

Апробация работы

Основные результаты и положения работы обсуждались на XIII Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 1995); Международной конференции «Закономерности эволюции Земной коры (Санкт-Петербург, 1996); Международной конференции по росту кристаллов (Иерусалим 1998); Международной конференции «Выпускник НГУ и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 1999); Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Санкт-Петербург, 2001); XIV Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2001); IV Международном симпозиуме по истории минералогии и минералогических музеев минералогии, геммологии, кристаллохимии и кристаллогенезису, посвященном памятным датам в истории минералогического музея СПбГУ: 225-летию со дня рождения Лоренца Панснера (1777-1871) и 200-летию со дня рождения Эрнста Гофмана (1801-1871) (Санкт-Петербург, 2002); XI Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2004); XXI Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика» (Иркутск, 2005); XV Российском совещании по экспериментальной минералогии (Сыктывкар, 2005); IV Международном минералогическом семинаре «Теория, история, философия и практика минералогии» (Сыктывкар, 2006); XII Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2006 (Москва, 2006); Третьей Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2006); Конференции молодых ученых (Иркутск, 2007); Международном минералогическом семинаре (Сыктывкар, 2008); Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2008); Международном симпозиуме, посвященном 100-летию со дня рождения академика В. С. Соболева (Новосибирск, 2008); 9^{ой} международной кимберлитовой конференции (Франкфурт-на-Майне, 2008); Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2009); Международном симпозиуме «Крупные изверженные провинции Азии, Мантийные плюмы и Металлогения» (Новосибирск, 2009); 20^{ой} Европейской конференции по алмазам, алмазоподобным материалам карбоновым нанотрубкам и нитридам (Афины, 2009); XVI Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2010). 3-ей международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013); Всероссийской конференции по глубинному генезису нефти и газа (Москва, 2013); Всероссийской конференции по глубинному генезису нефти и газа (Москва 2014); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2015); Всероссийском совещании по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 2015); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2016).

Работа выполнена в лаборатории экспериментальной петрологии ИГМ СО РАН в соответствии с планами НИР ИГМ СО РАН. Отдельные ее этапы

были поддержаны грантами РФФИ и INTAS.

Личный вклад соискателя заключался в постановке задач, разработке методики экспериментальных исследований, подготовке и проведении экспериментов на аппаратах высокого давления типа «БАРС», анализе результатов экспериментов, обобщении полученного материала и формулировании основных выводов.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 31 статье в рецензируемых журналах по перечню ВАК, получено 4 авторских свидетельства РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы из 583 наименований. Объем диссертации составляет 337 страниц, включая 87 рисунков и 47 таблиц.

Благодарности: Автор выражает глубокую признательность своим наставникам д.г.-м.н. А.И. Чепурову, д.г.-м.н. В.М. Сонину, д.г.-м.н. И.И. Федорову. Искреннюю благодарность своим коллегам к.г.-м.н. А.А.Чепурову, А.Н. Терещенко, В.Г. Дорошкевичу. Автор очень признателен академикам РАН Н. П. Похиленко и Н.В. Соболеву за обсуждение материала диссертации, д.г.-м.н. В.П. Афанасьеву, д.г.-м.н. Т.Б. Беккер, д.г.-м.н. Д.А. Зедгенизову, д.г.-м.н. А.П. Елисееву, д.г.-м.н. К. Д. Литасову, д.г.-м.н. А.В. Корсакову, д.г.-м.н. Е. Ф. Синяковой, д.г.-м.н. А.А. Томиленко, д.г.-м.н. А.И. Туркину, к.г.-м.н. Ю.В. Бабичу, к.г.-м.н. Т.А. Бульбаку, к.г.-м.н. Н.С. Карманову к.г.-м.н. Е. И. Николенко, к.г.-м.н. Д.С. Юдину за совместные исследования и помощь в работе над текстом диссертации.

Особую признательность за поддержку и участие выражаю своей супруге, Е. М. Мерной.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цели, задачи и выносимые на защиту положения диссертационной работы, отражена научная новизна, практическая значимость, достоверность результатов и личный вклад соискателя.

Глава 1. Современные представления о генезисе алмаза (литературный обзор)

В первой главе приведен обзор существующих представлений о происхождении природных алмазов, а также детальный обзор экспериментальных данных по моделированию природных процессов алмазообразования.

В работах, посвященных вопросам происхождения алмазов, выделяют следующие их типы: алмазы, образовавшиеся на глубинах 150-200 км при температурах 900-1400°C в субконтинентальной литосферной мантии (тип SCLM) [Boyd, Finnerty, 1980; Stachel and Harris, 1997a; Gurney et al., 2010]; сублитосферные алмазы, или «глубинные алмазы», их генезис относят к нижней мантии [Scott-Smith, Skinner, 1984; Похиленко и др., 2001; Sobolev et al., 2004; Шацкий и др., 2010]; алмазы сверхвысоких давлений метаморфических

комплексов [Sobolev and Shatsky, 1990; Dobrzhinetskaya et al., 1995]; импактные алмазы, образовавшиеся при падении метеорита [Hough, 1995; Shirey et al., 2013].

Представления о возрасте алмазов охватывают широкий временной диапазон – от древнейших архейских, представленных перидотитовыми алмазами возрастом 3.5-3.1 млрд лет [Richardson et al., 1984; Pearson et al., 1999; Westerlund et al., 2006] и эклогитовыми алмазами возрастом 2.9 млрд лет [Pearson et al., 1995; Shirey et al., 2004; Gurney et al., 2010], до фанерозойских алмазов, обнаруженных в кимберлитовой трубке Мир – 360 млн лет [Shimizu, Sobolev, 1995; Соболев, Ефимова, 1998].

Первые гипотезы о генезисе алмазов на больших глубинах появились после обнаружения и описания Т.Г. Боннеем ксенолита эклогита с видимыми кристаллами алмаза [Соболев, 1960]. Дальнейшее развитие исследований послужило формированию ряда гипотез, отраженных в литературе, объединенных представлением о транспортной функции кимберлитового расплава. При этом среда кристаллизации могла различаться. К настоящему моменту, одной из устоявшихся моделей образования мантийных алмазов является теория генезиса алмазов в результате реакций метасоматоза с участием флюида в небольших объемах, с небольшой степенью плавления [Shirey et al., 2013].

Во второй части главы рассмотрены работы, посвященные моделированию природных процессов алмазообразования при высоких P-T параметрах. Исследования проводились в следующих системах: карбонат – C [напр. Akaishi et al., 1990; 1996; Литвин и др., 1997, 1998, 1999]; флюид (H₂O, CO₂) – C [напр. Yamaoka et al., 1992; Пальянов и др., 2000;]; карбонат – флюид – C [напр. Sokol et al., 2001; Pal'yanov et al., 2002]; силикат-C [Akaishi, 1996; Литвин, 2009]; силикат – флюид – C [Сокол и др., 1999; Пальянов, 2005]; S – C [Sato, Katsura, 2001]; сульфид – C [Пальянов и др., 2005; Шушканова, Литвин, 2005]; силикат – карбонат – C [напр. Литвин, Спивак, 2003; Бобров и др., 2004]; силикат-карбонат-сульфид-C [Pal'yanov et al., 2007; Spivak et al., 2008]; при высоких P-T параметрах. Экспериментами охвачен широкий спектр давлений: от 3.5 до 11 ГПа и температур: от 1100 до 2450°C. В большинстве работ указывается, что для устойчивого синтеза и роста алмазов требуются параметры более высокие, чем рассчитаны для генезиса алмазов из кимберлитовых трубок.

Наиболее низкие P-T параметры получения искусственного алмаза реализованы в расплавах переходных металлов, таких как Fe, Ni, Mn, Co. Наиболее распространенными являются следующие системы: Fe-Ni-C, Fe-Co-C [Sumiya, Satoh 1996; Sumiya et al., 2002, Lin et al., 2011], Fe-Co-Ni-C [Li et al., 1996; Fernandez-Lorenzo et al., 2012] Fe-Mn-C [Liu et al., 2009], Ni-C [Li et al., 2012]. В рамках этого же метода, для получения безазотных алмазов типа Па в систему металл-катализатор – углерод вводят поглотители азота – геттеры Al, Ti, Zr, Hf [Strong, Wentorf, 1991; Sumiya, Satoh, 1996]. При введении в данную систему борсодержащего компонента были получены синтетические

кристаллы алмаза типа IIb [Strong, Wentorf, 1991; Burns et al., 1999; Novikov et al., 2003; Blank et al., 2007].

Третья часть главы посвящена детальному разбору фазовых диаграмм: Fe (Ni,Co)-C, Fe-S, Fe-C-S, Fe-Ni-C при высоких P-T параметрах [напр: Nakajima et al., 2009; Wood et al., 2013; Rohrbach et al., 2014, Kamada et al., 2010, 2012; Bueno, Walker, 2011; Dasgupta et al., 2009]. Особое внимание было обращено на интервал 5-6 ГПа и 1300-1400 °С, т. к. значительная часть наших исследований, посвященных изучению кристаллов алмаза и сопутствующих им фаз в системах: Fe(Ni,Co)-C, Fe(Ni,Co)-S-C, проведено в этом диапазоне. Эти параметры актуальны, т. к. известно, что образование природных алмазов из кимберлитов, по современным данным, происходило на глубинах 150–250 км при температурах 900–1400°C [Boyd, Finnerty, 1980; Stachel and Harris, 1997a; Gurney et al., 2010]. С другой стороны, по экспериментальным данным в интервалах давлений 5.5–6 ГПа и температур 1300–1450 °С находится поле устойчивости алмаза [С. Kennedy, G. Kennedy, 1976]. В системе Fe-C промежуточными фазами являются карбиды: Fe₃C и Fe₇C₃. Температура перитектической реакции расплав+графит= Fe₃C при 5 ГПа ~ 1380°C (рис.1) [Nakajima et al., 2009].

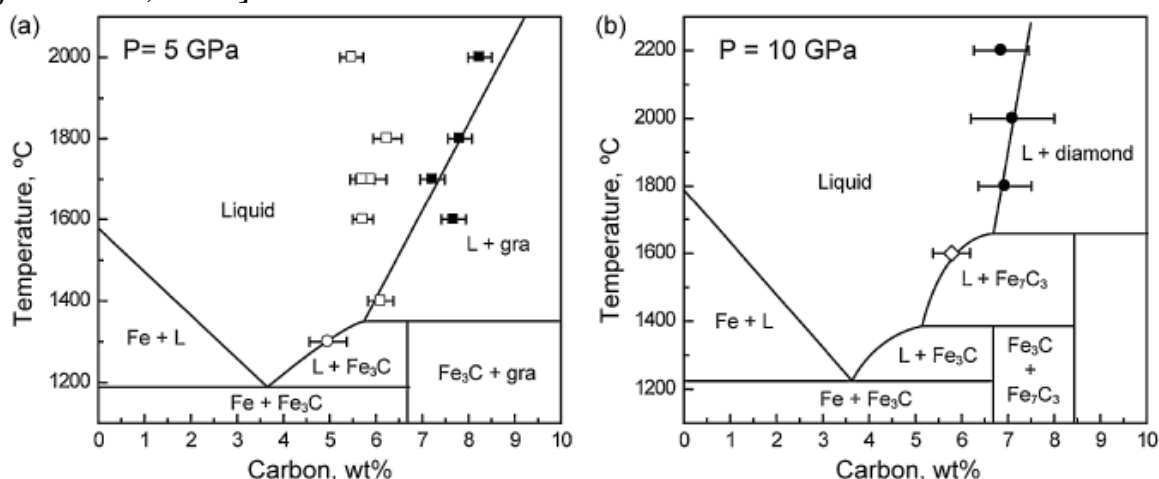


Рис.1. Фазовая диаграмма состояния Fe-C при 5, 10 ГПа [Nakajima et al., 2009].

Нижняя граница поля устойчивости Fe₇C₃ по давлению вызывает дискуссию, так как приводимые экспериментальные данные оставляют достаточно широкий диапазон. В своих исследованиях мы опирались на экспериментальные работы с минимальными значениями давления, при которых происходила кристаллизация данного карбида: расплав+алмаз= Fe₇C₃ при 5.9 ГПа в 1370-1380 °С и при 6 ГПа и температуре 1400 °С [Кочержинский и др., 1992].

Введение в систему Fe-C никеля и кобальта приводит к снижению температуры плавления. В работе [Sugano et al., 1996] при сравнительном анализе систем Fe-Co-C (Fe мас.66%-Co34) и Fe-Ni-C (Fe 50-Ni 50), в составе с кобальтом снижалась температура алмазообразования, по сравнению с никель содержащим составом. В нашем исследовании мы использовали и Fe-Co-C, и Fe-Ni-C составы.

Введение в металл-углеродную систему серы приводит к снижению температуры плавления, это хорошо показано на примере систем Fe-C-S и Fe-Ni-C-S в работах [Dasgupta et al., 2009; Tsuno, Dasgupta, 2015] (рис.2).

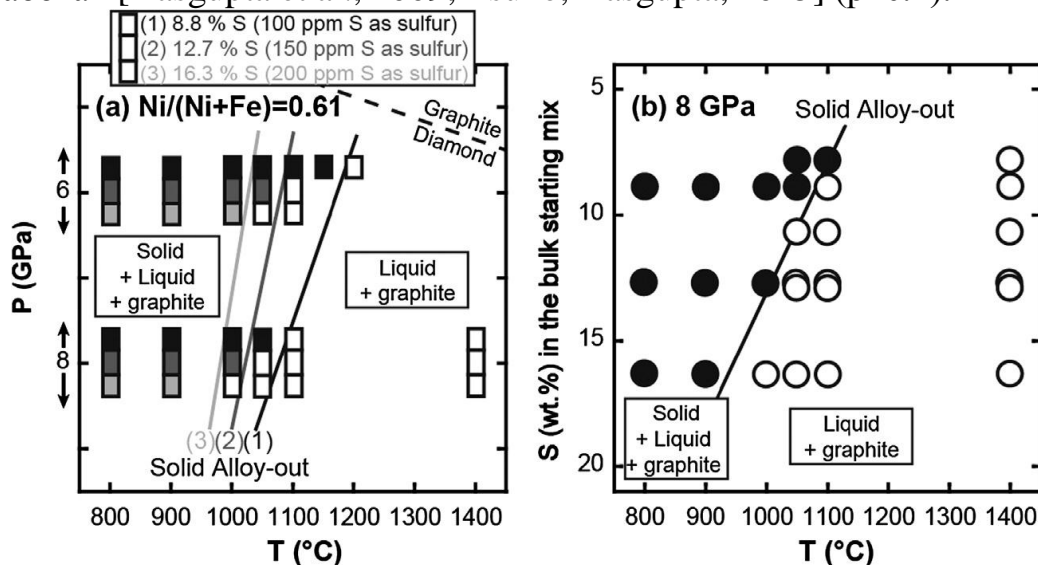


Рис.2. Зависимость температуры плавления в системе Fe-Ni-C-S ($Ni/(Fe+Ni) \sim 0.61$) от содержания S при 6 и 8 ГПа [Tsuno, Dasgupta, 2015].

Таким образом, наши экспериментальные работы находятся в соответствии с данными основных работ по теме [Kocherzhinskii et al., 1993; Sugano et al., 1996; Nakajima et al., 2009; Dasgupta et al., 2009].

Глава 2. Аппаратура и методика

В методической части дается описание двухступенчатого многопуансонного аппарата высокого давления (АВД) типа «разрезная сфера» [Малиновский, Ран, 1978; Малиновский и др., 1981; Malinovsky et al., 1989], на котором выполнялись исследования (рис.3).

Приводятся характеристики ячеек высокого давления (ЯВД), изготовленных из смеси тугоплавких оксидов: ZrO_2 (марки Ч), и CaO (марки Ч) (рис. 4).

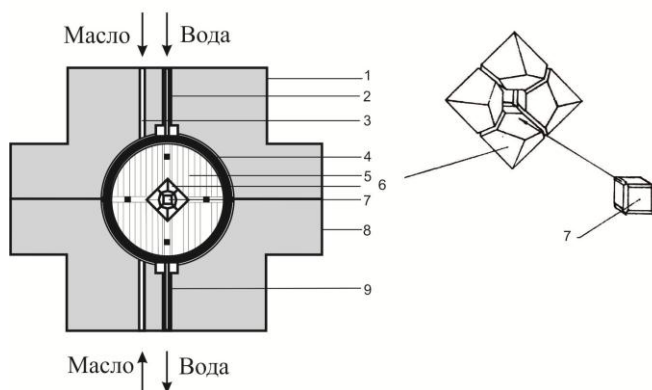


Рис. 3. Принципиальная схема многопуансонного аппарата высокого давления типа «Разрезная сфера». 1-верхний полукорпус, 2-верхний электроввод, 3-маслянный капилляр, 4-полиуретановый чехол, 5-пуансоны внешней ступени, 6-пуансоны внутренней ступени, 7-ячейка высокого давления, 8-нижний полукорпус, 9-нижний электроввод.

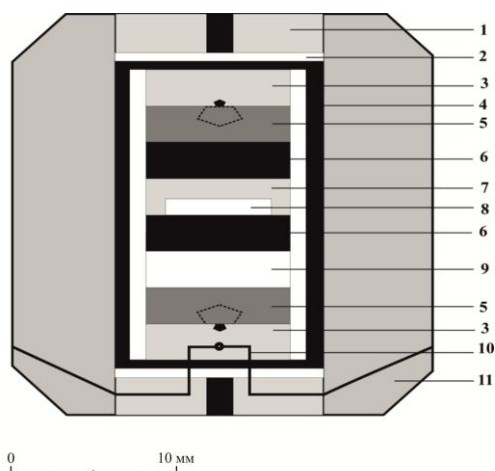


Рис. 4. Схема сборки двухампульной ЯВД с графитовым трубчатым нагревателем: 1 – торцевая таблетка с электрическим контактом; 2 – молибденовый диск; 3 – подложка с алмазной затравкой; 4 – графитовый нагреватель; 5 – металл-катализатор; 6 – источник углерода; 7 – изолирующая таблетка между ампулами; 8 – титан; 9 – сера; 10 – термопара; 11 – ячейка высокого давления.

Рассмотрены методы определения давления и температуры в ЯВД. Калибровку давления в ЯВД проводили по фазовому переходу PbSe при комнатной температуре, линии фазового перехода графит-алмаз [Kennedy, Kennedy, 1976] и кварц- коэсит [Бабич и др., 1998]. Температура в рабочей зоне ячеек фиксировалась PtRh6/PtRh30 термопарой. Контроль в показаниях термопары осуществляли по точкам плавления чистых металлов (Au, Ag, Ni, Pt) с поправкой на давление [Тонков, 1979]. Точность определения давления оценивали в +/-0,2ГПа, температуры – +/-20°С (при T<1500°), а при T~2000°С – +/-50°С.

Основные положения методики выращивания кристаллов синтетического алмаза отражены в патентах РФ №2128548, № 2162734, № 2176690, № 2451774 [Чепуров и др., 1999; 2001a; 2001b; 2012a].

В главе детально рассмотрены схемы сборки реакционных объемов. На рис. 5 представлены различные схемы сборок реакционного объема, применявшихся в экспериментах по синтезу тяжелых углеводородов (глава № 5). На разных стадиях исследования в экспериментах использовались следующие вещества и реактивы: природные и синтетические кристаллы алмаза, железо карбонильное, железо марки AMRCO, кобальт марки K0, никель марки НПА-1, железо-никелевый сплав Инвар 36Н, титан (BT1-00), графит (МГ ОСЧ), сера (ЧДА), NaCl (Ч), NaF (ЧДА), CaCO₃(ЧДА), MgCO₃(ЧДА), Ca(OH)₂ (ЧДА), SiO₂ (ОСЧ); природный щелочной базальт; природный серпентин; оливин из нодуля шпинелевого лерцолита базальтоидов Монголии.

Всестороннее исследование полученных экспериментальных образцов выполнено с привлечением следующих методов: оптическая микроскопия; сканирующая электронная микроскопия; ИК-спектроскопия; хромато-масс-спектрометрия; фотогониометрия; рентгенофазовый анализ; рентгенофлуоресцентный анализ. Исследования проводились автором совместно с сотрудниками различных лабораторий ИГМ СО РАН.

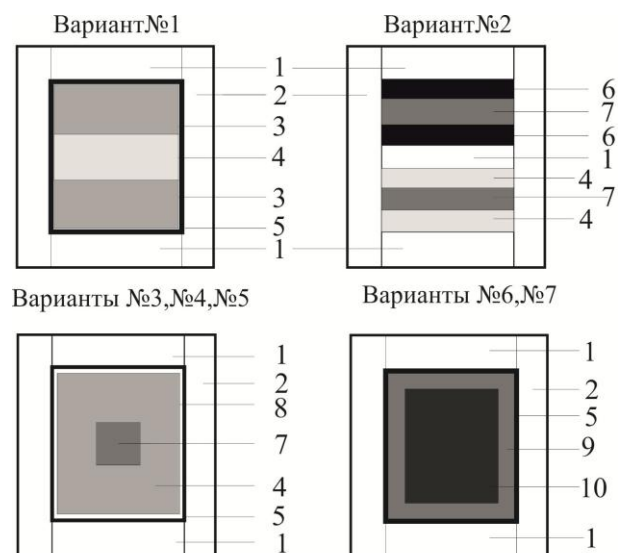


Рис. 5. Схема сборки исследовательских ампул: 1 – таблетка MgO; 2 – втулка из MgO; 3 – металлический титан; 4 – карбонат (CaCO_3 или смесь CaCO_3 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – вариант №1-4; $\text{MgCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$ – вариант №5); 5 – платиновая ампула; 6 – графит; 7 – карбонильное железо; 8 – вольфрамовая фольга; 9 – титановая (вариант №6) или графитовая (вариант №7) ампула; 10 – смесь: $\text{MgCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 +$ карбонильное железо (вариант №6), смесь графит + карбонильное железо + серпентин (вариант №7).

Глава 3. Кристаллизация алмаза в Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C, Fe-S-C системах при высоких P-T параметрах

Широкое распространение сульфидов в виде включений в алмазах и в минералах спутниках алмаза свидетельствует о том, что сульфиды играют важную роль в генезисе алмаза. Одна из гипотез о среде кристаллизации природных алмазов предполагает участие сульфидного состава в процессах природного алмазообразования в мантии Земли [Marx, 1972; Haggerty, 1986; Буланова и др., 1990; Bulanova, 1995].

Экспериментальными работами, посвященными исследованию участия сульфидного расплава в генезисе алмаза, был охвачен широкий спектр систем – от чистой серы (система S-C) [Sato, Katsura, 2001; Pal'yanov et al., 2001] до систем сульфид-C [Wentorf, 1974; Чепуров и др., 1994а; Литвин и др., 2002; Пальянов и др., 2003; Шушканова, Литвин, 2005а; 2008]. Установлено, что при давлении 5-6 ГПа и температурах 1200-1600°C в сульфидных расплавах кристаллизуется только графит. С другой стороны, геологически обоснованным интервалом давлений и температур для алмазообразования являются давления 5-6 ГПа и температуры порядка 1300-1400°C.

Таким образом, не охваченной экспериментами по синтезу и росту алмазов осталась только доэвтектическая область диаграммы (Fe,Ni,Co)-S. К настоящему моменту известно лишь две работы [Чепуров, 1988; Чепуров и др., 1994а], посвященные синтезу алмаза в металл-сульфид-углеродных системах с доэвтектическим содержанием серы в системе.

В настоящей главе детально рассмотрены результаты исследований по кристаллизации алмаза и сопутствующих фаз в системах (Fe, Ni, Co)-S-C с доэвтектическим содержанием серы, приведены данные анализа флюидной составляющей системы Fe-S-C.

Система Fe-Co-S-C. Исследования проводили при 5.5 ГПа, 1300 °С. Во всех экспериментах в ампулу вводили геттер азота – титан (табл.1) [Чепуров и др., 2009а; Жимулев и др., 2012].

Таблица 1

Условия и результаты опытов по синтезу и росту кристаллов алмаза в системе Fe-Co-S-C (5.5 ± 0.2 ГПа; 1300 ± 25°С)

Номер опыта	Исходный состав шихты, мас.%			Геттер азота	Время, ч	Синтез алмаза из графита	Рост алмаза на затравку
	Fe	Co	S				
2-39-08	41.5	56	2.5	Ti	47.5	+	+
2-40-08	39.4	54.5	6.1	Ti	51	+	+
2-41-08*	39.0	53.4	7.6	Ti	48	+	+
2-2-09**	35.2	47.9	16.9	Ti	5	-	-
2-3-09	32.2	43	24.8	Ti	24	-	-
2-5-09	36.8	49.2	14.0	Ti	24	+	+
2-6-09	37.3	49.2	13.5	Ti	25	+	+

*-Охлаждение эксперимента 3 ч.

** - Охлаждение эксперимента 24 ч.

В экспериментах с содержанием серы менее 14 мас.% были выращены бесцветные и светло-желтые кристаллы алмаза массой 0.1-0.8 карата. По данным ИК-спектроскопии, алмазы, выращенные с геттером азота титаном, относятся к типу малоазотных, с концентрацией азота менее 40 ppm, близкие к типу Па.

Основными фазами ростовой шихты (после опыта) являлись: эвтектическая фаза, моносльфидный твердый раствор, возможно, кобальтовый пентландит Co_9S_8 , (Fe,Co)-карбид, перекристаллизованный графит.

Система Fe-Ni-S-C. В качестве металла-катализатора использовали железоникелевый сплав (никель 36%). Исследования проводили при 5.5 ГПа, 1300°С по двухампульной методике с контрольным образцом (табл. 2) [Чепуров и др., 2009а; Жимулев и др., 2012].

Таблица 2

Условия и результаты опытов по синтезу и росту кристаллов алмаза в системе Fe-Ni-S-C (5.5 ± 0.2 ГПа; 1300 ± 25°С)

Номер опыта	Содержание серы, мас.%	Время опыта, ч	Синтез алмаза из графита	Рост алмаза на затравку	Контрольная ампула
2-10-09	5.5	24	+	+	+
2-11-09	9.9	22.5	+	+	+
2-12-09	15.6	25.5	-	-	+
2-13-09	25.0	21	-	-	-/*
2-14-09	20.2	20	-	-	+
2-17-09	7.3	44	+	+	+
2-18-09	7.3	7.5	+	+	+

*-Сера из исследовательской ампулы попала в контрольную ампулу, произошло перемешивание составов.

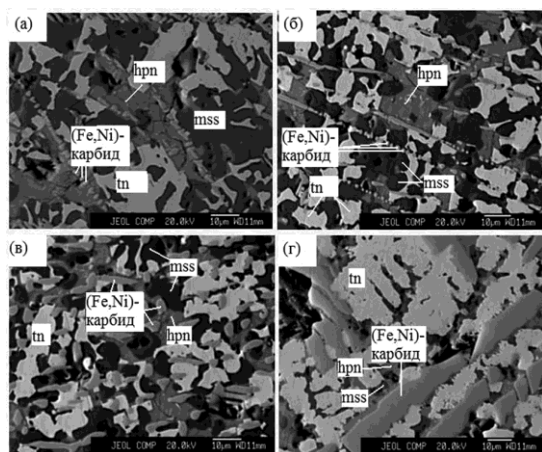


Рис. 6. Микрофотографии структур образцов системы Fe-Ni-S-C), полученные в обратно-рассеянных электронах: (а) – № 2–13–09, (б) – № 2–14–09, (в) – № 2–12–09, (г) – № 2–18–09. Мелкодисперсная смесь из Fe-mss, hpn, tn и (Fe,Ni)-карбида. Черные участки на снимках – углерод.

Система Fe-S-C. Исследования проводили при 5.5 ГПа, 1350°C по двухампульной методике с контрольным образцом (табл. 3) [Жимулев и др., 2013; 2016a]. В результате экспериментов были получены кристаллы алмаза октаэдрического габитуса. Во всех опытах с серой в шихте обнаружен перекристаллизованный графит. Спектральный анализ алмаза, выращенного в системе Fe-S-C (опыт № 2–22–10) дал следующие результаты: в анализе двух фрагментов одного кристалла обнаружено крайне низкое содержание азота (рис. 7). Его количество находится на уровне точности определения приборов – а именно в пределах первых единиц ppm. Полученные результаты не были ожидаемы в ходе опытов. Так, обычно, для того чтобы убрать азот из структуры алмаза, в ростовых методиках применяют специальные геттеры, связывающие азот, такие как Ti, Al, Zr [Sumiya, Satoh, 1996; Wakatsuki et al., 1999; Burns et al., 1999].

Таблица 3

Условия и результаты экспериментов по росту алмаза в системе Fe-S-C

Номер опыта	Fe мас. %	S мас. %	Время, ч	Синтез алмаза из графита	Рост алмаза на заправку	Контрольная ампула
2-20-10	100	-	21.00	+	+	+
2-21-10	100	-	25.00	+	+	+
2-22-10	95.2	4.8	22.50	+	+*	+
2-23-10	95.1	4.9	24.34	+	+*	+
2-24-10	95.1	4.9	23.00	+	+*	+
2-25-10	95.1	4.9	24.00	+	+*	+*
2-26-10	95	5	22.00	-	-	-

*-В продуктах опыта присутствовал перекристаллизованный графит.

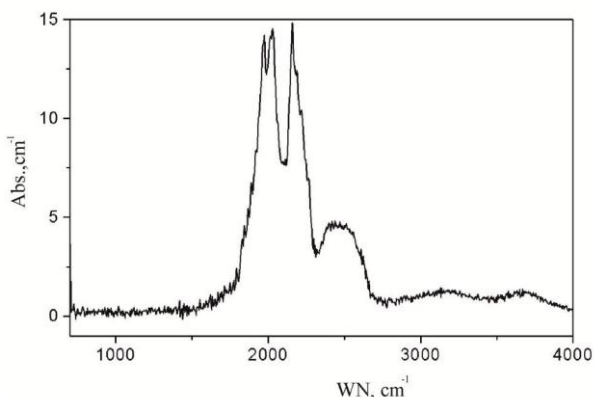
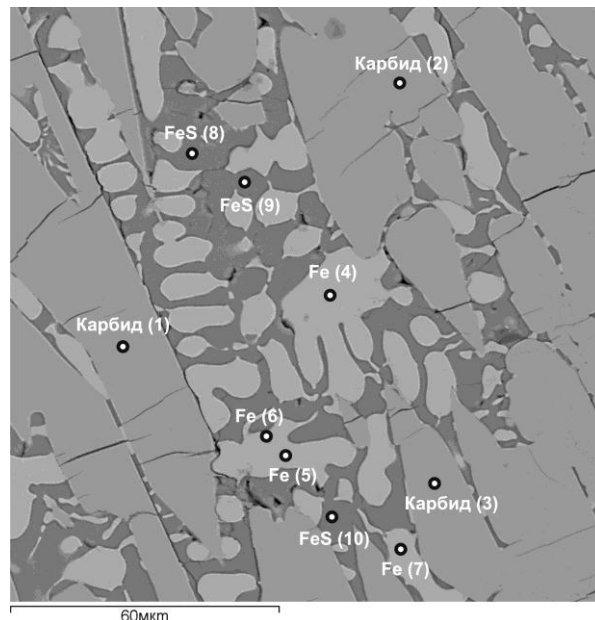


Рис. 7. ИК-спектр образца из опыта № 2–22–10. Анализ выполнен на ИК-Фурье-спектрометре Infracum 801 в средней ИК-области.

Рис. 8. Микрофотография структур (опыт № 2–23–10) системы Fe-S-C, полученных в обратно-рассеянных электронах. 1-3 – карбид железа; 4-7 – твердый раствор углерода в железе; 8-10 – сульфид железа.

Основными фазами ростовой системы (после опыта) являлись: твердый раствор углерода в железе, сульфид железа (пирротин), карбиды железа (Fe_3C и Fe_7C_3) и перекристаллизованный графит (рис.8).



Летучие соединения серы в системе Fe-C-S при 5.3 ГПа и 1300 °С. Для анализов были отобраны образцы ростовой шихты из экспериментов, проведенных в системе Fe-C-S при высоких P-T параметрах (табл.4). Результаты анализа состава флюида, выделившегося из «металлической» части образцов, представлены на рис. 9. Состав флюида сложен и многообразен: установлены соединения серы - SO_2 , CS_2 , COS , (вместе с тем сульфид водорода (H_2S) не обнаружен); кроме неорганических газов (CO_2 , H_2O) обнаружены углеводороды, в том числе высокомолекулярные соединения (парафины, олефины, арены).

Таблица 4

Условия и результаты экспериментов в системе Fe-C-S при 5.3 ± 0.2 ГПа и $1300 \pm 25^\circ\text{C}$

Номер опыта	Исходный состав шихты		Источник С, г	Время опыта, ч	Результат
	Fe, г, (мас.%)	S, г, (мас.%)			
2–1–14	1,20 (96,3)	0,046 (3,7)	0,22	5	СА*, ПГ**
2–18–14	1,20 (85,1)	0,21 (14,9)	0,22	5	ПГ

*-СА - Синтез алмаза, **- ПГ - перекристаллизованный графит.

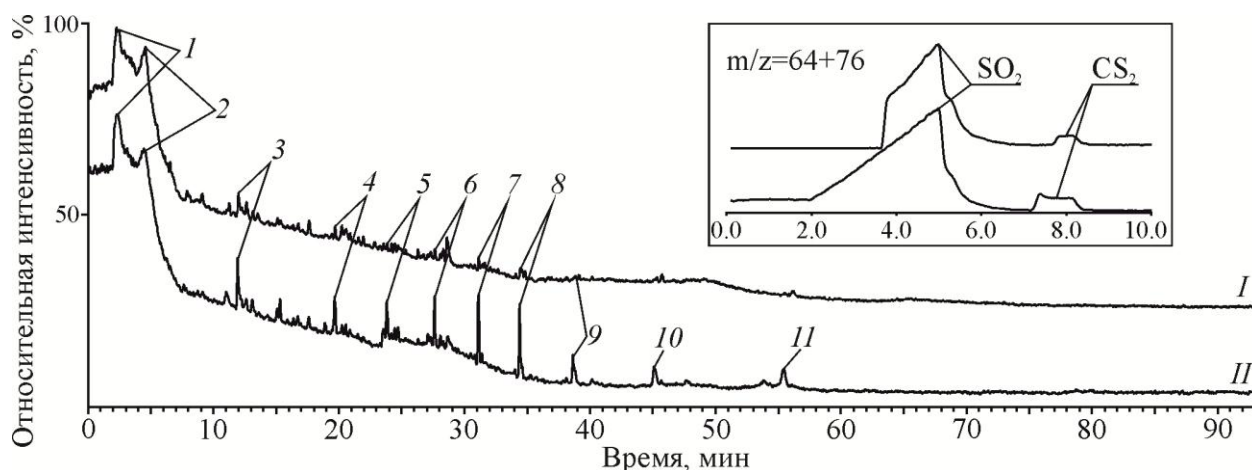


Рис. 9. Масс-хроматограммы газовых экстрактов из продуктов экспериментов № 2–1–14 (I) и № 2–18–14 (II) по общему ионному току (бланк системы вычтен). Во вставке: часть масс-фрагментограммы по сумме ионных токов $m/z=64+76$, иллюстрирующей выделение диоксида серы и сероуглерода. Условные обозначения: 1- вода; 2 – диоксид углерода; 3 – уксусная кислота; 4 – гексаналь; 5 – гептаналь; 6 – октаналь; 7 – нонаналь; 8 – деканаль; 9 – тридецен; 10 – додеканаль; 11 – пентадецен.

Факт обнаружения тяжелых углеводородов (ТУВ) в экспериментальных исследованиях при высоких P-T параметрах ранее зафиксирован при разложении карбоната магния в присутствии H₂O [Сонин и др., 2014]. Синтез ТУВ подтверждает их термодинамическую устойчивость при высоком давлении [Чекалюк, 1986; Зубков, 2005]. Присутствующий азот зафиксирован в основном в молекулярной форме. Также были обнаружены кислородсодержащие производные углеводородных соединений (спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, эфиры). Серосодержащие производные углеводородов не обнаружены. Основное количество серы находилось в расплаве железа, который при охлаждении закристаллизовался в эвтектическую смесь Fe и FeS. В связи с этим большой интерес представляют каталитические свойства S. По данным [Лурье, Шмидт, 2004], сера, как в элементарном состоянии, так и в виде сульфидных фаз может участвовать в реакциях образования высокомолекулярных углеводородных соединений в качестве катализатора, при этом не входя в состав продуктов реакций. Нами было сделано предположение, что сера в наших экспериментах могла выступать в роли катализатора образования азотсодержащих ТУВ, не входя в их состав. Азот, изначально находившийся в системе, оказывался связанным в азотсодержащих ТУВ. При снижении P-T параметров данные соединения могли становиться неустойчивыми и разрушались с образованием молекулярного азота, хотя некоторые соединения могли оставаться стабильными, как, например, C₈H₁₅N (Октанонитрил). Исходя из этого, по нашему мнению, сера может оказывать роль геттера азота в системе при росте алмаза. Тем не менее, этот вопрос требует дальнейших исследований.

Таким образом, флюидная фаза в системе Fe-C-S при P – 5.3 ГПа и T – 1300 °C имеет сложный состав, характеризующийся не только наличием неорганических компонентов (CO₂, H₂O, N₂, SO₂, CS₂, COS), но и органических соединений, включая ТУВ и их кислородсодержащие аналоги.

Роль серы в (Fe,Ni,Co)-S-C системах. Синтез и рост алмазов в металл-углеродных расплавах при высоких P-T параметрах связан с алмазогенерирующими свойствами переходных металлов (Mn, Fe, Ni, Co). Введение в систему серы снижает растворимость углерода. Экспериментальные исследования систем Fe-S-C, Fe-Ni-S-C при высоких P-T параметрах показали, что тенденция уменьшения растворимости углерода при увеличении серы в системе сохраняется [Buono et al., 2013; Tsuno, Dasgupta, 2015]. В работе К. Тсуно и Р. Дасгупты [Tsuno, Dasgupta, 2015] в экспериментах при P 6-8 ГПа установлено, что при увеличении содержания серы в системе Fe-Ni-S-C с 8 до 24 мас.% растворимость углерода в расплаве падает до 0.6-0.7 мас.% [Tsuno, Dasgupta, 2015]. В то время как в системе Fe-Ni-C при 10 ГПа растворимость углерода в расплаве около 4-5 % [Rohrbach et al., 2014]. При этом у металл-катализатора снижаются алмазообразующие свойства, и для синтеза алмаза в таких системах требуется повышение P-T параметров. С другой стороны, привнос серы в системы Fe-C, Fe-Ni-C понижает температуру плавления [Dasgupta et al., 2009; Tsuno, Dasgupta, 2015]. Так в системе Fe-Ni-C-S (Ni/(Fe+Ni) ~ 0.61) при 6 ГПа при увеличении содержания серы в системе от 8.8 мас.% до 16.3% отмечено понижение температуры плавления с 1150-1200°C до 1000-1050°C, при увеличении давления до 8 ГПа и содержании серы в системе от 8.8 мас.% до 16.3% температура снижалась от ~1050-1100°C до 900-1000°C (рис. 2) [Tsuno, Dasgupta, 2015]. Таким образом, введение серы в металл-углеродную систему, с одной стороны, благотворно влияет на алмазообразование, снижая параметры, в частности, температуру плавления в системе, с другой – в силу конкуренции серы с углеродом снижает его растворимость в металл-катализаторе, в результате чего снижаются алмазогенерирующие свойства расплава. Синтез и рост алмаза возможен только в расплаве (Fe,Ni,Co)-S-C с доэвтектическим содержанием серы при минимальных P-T параметрах (P – 5.5-6.0 ГПа, T – 1300-1350°C). В работе А. И. Чепурова с соавторами [Чепуров и др., 1994а] 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 (Ni_{0.55}Fe_{0.28}S_{0.15}), в заэвтектической области при тех же параметрах кристаллизовался графит. В настоящем исследовании [Чепуров и др., 2009а; Жимулев и др., 2012; 2013; 2016а] нами впервые получены относительно крупные кристаллы алмаза в системах Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C при содержании серы в системе до 14 мас.%, а в системе Fe-S-C впервые проведен успешный синтез и рост алмазов при содержании серы в системе 5 мас.%. Эти эксперименты проведены при минимальных P-T параметрах образования алмаза в металл-углеродных системах (5,5 ГПа и 1300-1350°C).

В заключении главы сформулированы следующие выводы:

1. Анализ результатов экспериментов показал, что синтез алмаза из графита и рост алмаза на затравочный кристалл происходит в доэвтектических составах в системах Me-S-C. Причем это происходит при P-T параметрах, соответствующих минимальным P-T параметрам образования алмаза в металл-

углеродных системах (5.5 ГПа и 1300-1350°C). Системы Me(Fe, Ni, Co)-C-S с содержанием серы до 14 мас.% при данных P-T параметрах являются возможными алмазообразующими системами в мантии Земли.

2. Флюидная фаза в системе расплав железа-C-S при P – 5.3 ГПа и T – 1300 °C имеет сложный состав, характеризующийся не только наличием неорганических компонентов (CO₂, H₂O, N₂, SO₂, CS₂, COS), но и органических соединений, включая ТУВ и их кислородсодержащие аналоги. Данные наблюдения были сделаны впервые и могут иметь дальнейшее приложение в понимании флюидного режима и окислительно-восстановительной обстановки при моделировании кристаллизации алмаза в металл-сульфидном расплаве в мантии Земли.

Глава 4. Кристаллизация алмаза типа IIa и IIb в Fe-Ni-C и Fe-Co-C системах при высоких P-T параметрах

Азот является основной структурной примесью алмаза [Бокий и др., 1986; Соболев, 1989]. По количеству содержания азота в алмазе выделены два основных типа: I (азотсодержащие) и II (безазотные) [Evans et al., 1981; Бокий и др., 1986]. Подавляющее большинство алмазов из кимберлитов относятся к типу I по физической классификации. В то же время в кимберлитах встречаются так называемые «беспримесные» алмазы с очень низким содержанием азота, такие алмазы относят к типу IIa.

В настоящее время экспериментальным путем получены как IIa так и IIb алмазы. Между тем, дискуссия об их природном генезисе продолжается до сих пор.

Алмазы типа IIa. В системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C при 5.5 – 6.0 ГПа и 1350 – 1450°C получены кристаллы алмазов весом 0.2-1 карат (максимальный размер 6 мм) (рис. 10, 11). Кристаллы представляют собой комбинацию граней октаэдра и куба, осложненную гранями ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдров {311}, {511}. В качестве геттера использовали Ti (табл. 5).

Таблица 5

№ опыта	Продолжительность, ч	Состав металла-растворителя, мас.%				Nc ppm	Цвет
		Fe	Ni	Co	Ti		
2-17-03	67	41.0	53.6	---	5.4	5.7	Бесцветный
3-17-03	68	40.6	58.1	---	1.3	33	Желтоватый
4-18-03	69	26.5	68.6	---	4.9	9.9	Зеленоватый
5-27-03	69	71.5	21.5	---	7	4.5	Бесцветный
2-6-07	65	40.7	---	57.7	1.5	>14	Желто-зеленоватый
2-9-07	90	39.9	---	57.1	3.0	>11	Зеленоватый
2-21-07	95	39.1	---	56.0	4.9	1.6	Бесцветный
2-24-07	117	38.7	---	54.6	6.7	8.2	Бесцветный



а



б

Рис. 10. а) Кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-Ni-C, (Ti 7 мас.%), опыт № 5-27-03; б) кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-Ni-C, (Ti 4.9 мас.%), опыт № 4-18-03.



Рис. 11. Пластинки, изготовленные из кристалла алмаза, выращенного в системе Fe-Co-C, (Ti 3 мас.%), опыт 2-9-07.

Установлена зависимость цвета и содержания азота от количества введенного в систему титана. Так, при 5-7% титана от количества первоначальной шихты содержание азота в кристаллах было минимальным и их можно отнести к типу IIa (табл. 5). Спектры кристаллов, выращенных в системах Fe-Ni-C, представлены на рис. 12.

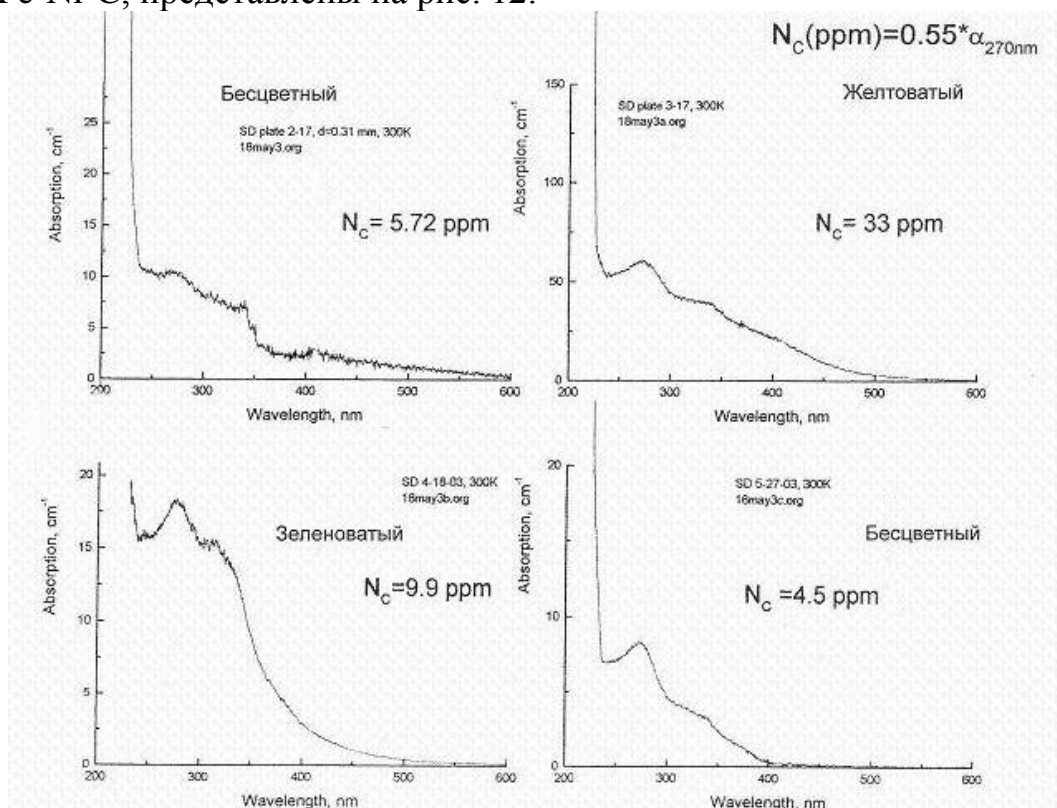


Рис. 12. Спектры искусственных малоазотистых кристаллов алмаза в УФ области на длинах волн от 200 до 600 нм. Система Fe-Ni-Ti-C.

Основным дефектом выращенных кристаллов являются включения ростовой среды – металла-растворителя. Было установлено, что с увеличением скорости роста и уменьшением концентрации азота в кристалле алмаза (увеличение количества титана в системе) количество включений увеличивается.

Алмазы типа IIb. В системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C при 5.5 – 6.0 ГПа и 1350 – 1450 °С выращены кристаллы алмаза весом от 0.1 до 2 карат (рис.13, табл. 6). В качестве геттера использовали Ti, источником бора служил B₂O₃.

Таблица 6

Номер опыта	Масса источника (графит), мг	Состав металла-катализатора, мас. %	Масса B ₂ O ₃ , мг	Цвет кристаллов алмаза
2-33-03	822	Ni ₂₀ Fe ₈₀	0.5	Светло-голубой
2-36-03	816	Ni ₂₀ Fe ₈₀	0.26	Светло-голубой
2-42-03	708	Ni ₅₀ Fe ₅₀	1.5	Темно-синий
2-50-03	708	Ni ₁₂ Fe ₈₈	0.8	Голубой
2-04-04	918	Co ₃₃ Fe ₆₇	0.75	Голубой
2-05-04	934	Co ₃₃ Fe ₆₇	0.7	Голубой
2-37-07	576	Co ₅₈ Fe ₄₂	20	Черный



а



б

Рис. 13. а) Кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-Ni-Ti-B-C (опыт № 2–33–03); б) кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-Co-Ti-B-C (опыт № 2–4–04).

В результате экспериментов были выращены монокристаллы алмаза типа IIb, кубоктаэдрического габитуса со второстепенными гранями {110}, {311} и {511}, весом от 0.1 до 2 карат. Скорость роста кристаллов находилась в интервале от 0.2 до 5 мг/ч, в зависимости от температурного градиента в рабочей ячейке высокого давления. Кристаллы имели различные оттенки голубого цвета: при добавлении в шихту 0.1 мг и менее оксида бора – от бесцветного до светло-голубого. При увеличении количества оксида бора до 1.5 мг и более, голубая окраска усиливалась вплоть до темно-синего и черного цвета, при этом распределение окраски было неоднородным. В голубых и синих кристаллах алмаза обнаружена секториальность, выражающаяся в неоднородном распределении цвета: наблюдались голубые и бесцветные сектора роста [Чепуров и др., 2006]. С увеличением количества бора в шихте контраст в окраске усиливается: бесцветные зоны сохраняются, окрашенные становятся более насыщенными по цвету (от голубых – к синим и почти непрозрачным участкам). На секториальность борсодержащих синтетических алмазов ранее указывалось в работах [Rooney, 1992; Burns et al., 1999; Novikov et al., 2003]. Появление голубой окраски связывают с вхождением бора в

структуру алмаза. Борсодержащими участками являются сектора роста октаэдра и ромбододекаэдра. Природные голубые борсодержащие алмазы, в отличие от искусственных, как правило, однородны по цвету и не имеют резко выраженных секторов роста, они менее насыщены по цвету и включения обычно в них отсутствуют [Shigley et al., 1995; Smith, Bosshart, 1999]. В некоторых природных алмазах типа IIb наблюдается внутренняя структура типа «татами» [Smith, Bosshart, 1999], генезис которой пока не определен. Для искусственных борсодержащих алмазов характерно наличие включений ростовой среды (включения металла-растворителя). Тем не менее, общим признаком природных и искусственных алмазов является голубая окраска, которая обусловлена вхождением бора в структуру алмаза. При этом интенсивность голубого оттенка зависит от количества бора в алмазе. Для искусственных кристаллов алмаза наблюдается прямая корреляция интенсивности голубой окраски от количества бора в шихте (табл. 6). Можно предположить, что и в природных условиях интенсивность голубой окраски, в первую очередь, будет зависеть от содержания бора в системе.

НРНТ-обработка синтетических борсодержащих алмазов. Для выяснения возможности изменения границы секторов и окраски в целом нами были проведены исследования по НРНТ-отжигу как искусственных кристаллов алмаза типа IIb, выращенных в системе Fe(64 мас.%)–Ni(36 мас.%)–C, так и изготовленных из них полированных пластинок, выполненных параллельно направлению (001). НРНТ-отжиг проводили при давлении 7 ГПа, температурах 2000–2100°С в течение 1 - 4 часов [Жимулев, 2006; Жимулев и др., 2006; Чепуров и др., 2008а]. В результате экспериментов визуально не было установлено изменений в окраске кристаллов и полированных пластинок (рис. 14), что свидетельствует об отсутствии заметной диффузии бора между секторами роста.

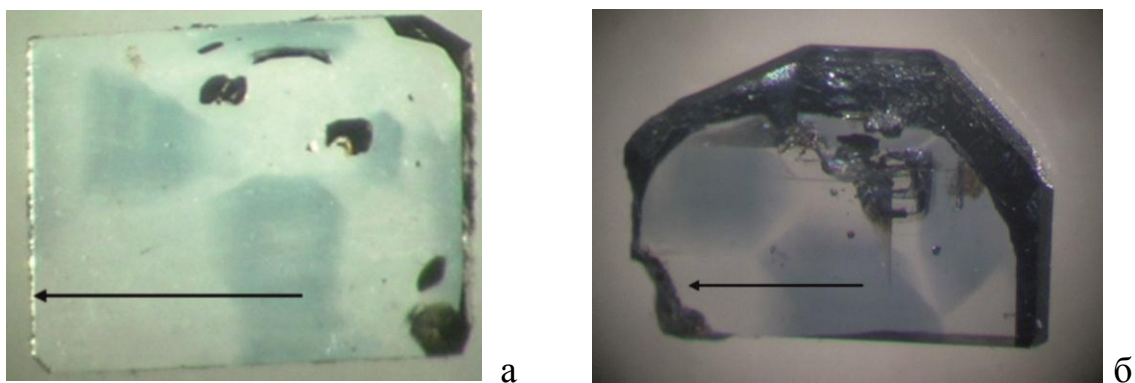


Рис.14.Фотографии необработанной (а) пластинки,толщиной 0.37 мм, и обработанной (б) пластинки, толщиной 0.7 мм, вырезанных из алмазов типа IIb по плоскости (001). Стрелками указано направление, вдоль которого равномерно распределены точки измерений.

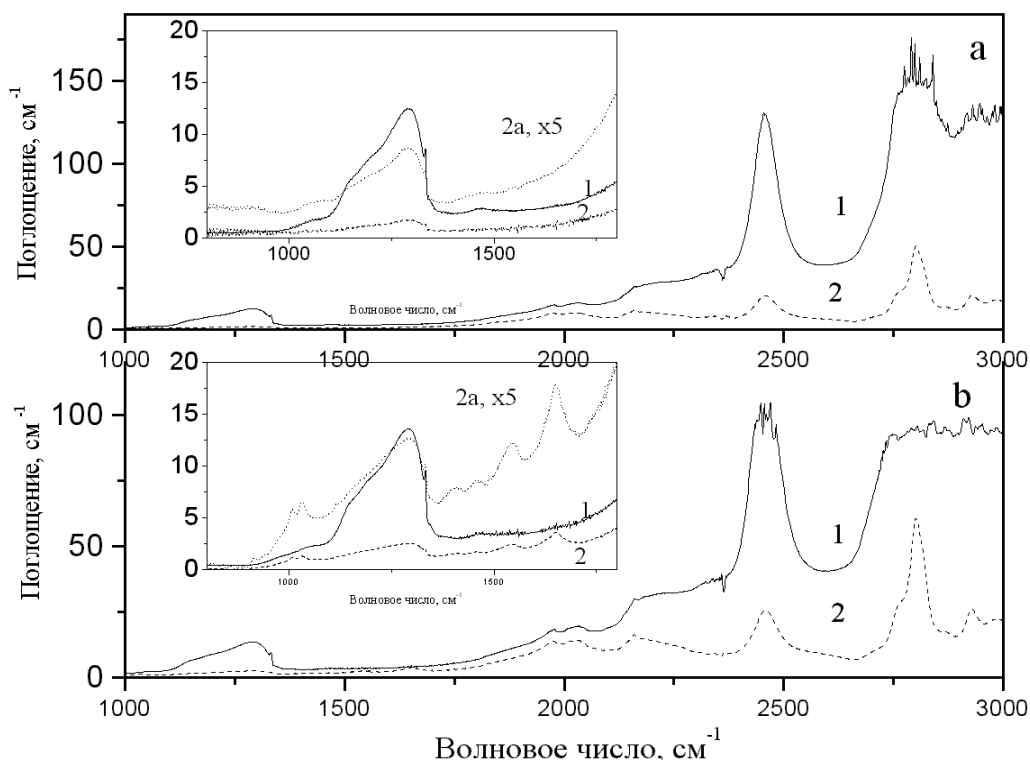


Рис. 15. Спектры поглощения неотожженной (а) и отожженной (б) пластинок синтетического алмаза, активированного бором, в ИК-области спектра: 1 и 2 получены в средней части окрашенной (сектор роста {111}) и неокрашенной (сектор роста {100}) зон соответственно. На вставках приведены детали спектров (однофононная область); спектры 2а – спектры 2 в увеличенном масштабе (x5).

В ИК-области спектра проведены измерения в 30 точках, равномерно распределенных вдоль линии со стрелкой (рис. 14), направленной из центральной части окрашенного сектора в центр неокрашенной области для неотожженного образца и в 14 точках для отожженного образца. На рис. 15 представлены спектры поглощения, полученные в середине окрашенной и неокрашенной зон (спектры 1 и 2 соответственно) для отожженного и неотожженного образцов. Таким образом, можно заключить следующее: НРНТ-обработка малоазотных борсодержащих кристаллов синтетического алмаза не приводит к существенным изменениям в пространственном распределении борсодержащих дефектов и, соответственно, окраски бесцветных и окрашенных зон, что свидетельствует об отсутствии заметной диффузии бора между секторами роста.

Влияние титансодержащих фаз (рутил, ильменит) на генезис малоазотных алмазов типа Па. Кристаллы алмаза типа Па характеризуются малым или почти полным отсутствием азота в структуре. Этому факту можно найти два объяснения. В первом случае кристаллы алмаза кристаллизовались в системах, обедненных азотом, во втором – азот был связан в устойчивые соединения. В экспериментальных исследованиях азот связывают активными элементами, такими как Ti, Al, Zr. В природных объектах – как в кимберлитах, так и в мантийных ксенолитах – титансодержащие фазы – рутил, ильменит, титаноильменит – характерные минералы [Соболев, 1974; Доусон, 1983; Афанасьев и др., 2001]. Нами было проведено исследование влияния оксида

титана на рост малоазотных алмазов. Серия экспериментов поставлена при давлении 5.5 ГПа и температуре 1400°C в следующих системах: Fe-Co-C (опыт № 2-41-07), Fe-Co-Ti-C (опыт № 2-42-07), Fe-Co-TiO₂-C (опыт № 2-36-07) [Чепуров и др., 2009b].

Алмазы, выращенные в системах Fe-Co-C и Fe-Co-TiO₂-C, имеют желтую окраску, а в системе Fe-Co-Ti-C был получен бесцветный кристалл. Морфология кристаллов из различных систем сходна и представлена комбинацией кристаллографических форм {111} и {100} со второстепенными гранями тетрагон-триоктаэдра {311} и ромбододекаэдра. В УФ-области спектра пропускание кристалла алмаза из опыта № 2-42-07 начинается непосредственно от 225 нм, поэтому образец является бесцветным. Образцы из опытов №№ 2-36-07 и 2-41-07 пропускают от ~460 нм и имеют хорошо выраженную желтую окраску.

В однофоновной области спектра для всех кристаллов доминирует поглощение одиночных атомов азота, замещающих углерод (центры С) с основным максимумом поглощения 1135 см⁻¹ и узкой линией 1344 см⁻¹ (рис. 16). Кристаллы из опытов №№ 2-41-07, 2-36-07 имеют близкие концентрации азота: 135.5 и 121.35 ppm, соответственно. Оба кристалла относятся к типу Ib, как и большинство синтетических кристаллов алмаза. Кристалл из опыта № 2-42-07 (опыт с добавлением металлического титана) имеет в значительной степени более низкую концентрацию азота (9.25 ppm) и относится к типу IIa.

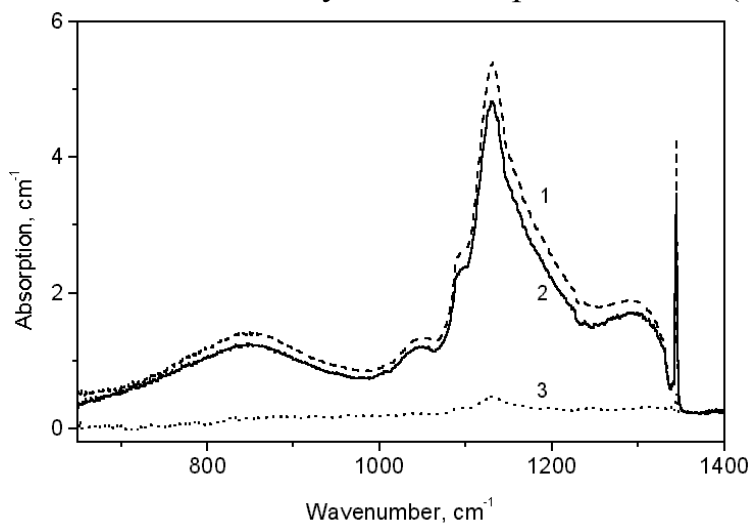


Рис. 16. Спектры ИК-поглощения в однофоновной области для синтетических алмазов, полученных без добавления титана (1), с добавлением титана в форме TiO₂ (2) и в металлической форме (3). Спектры получены при 300 К с разрешением 1 см⁻¹.

Таким образом, установлено, что если титан присутствует в окисленной форме, то кристаллизуются алмазы типа Ib. В присутствии металлического титана кристаллизуются малоазотные алмазы типа IIa.

Возможный механизм образования природных алмазов типа IIa и IIb.

Как рассматривалось выше, механизм образования природных алмазов типа IIa и IIb пока точно не установлен. При выращивании искусственных кристаллов алмаза методом HPHT для получения алмазов типа IIa и IIb применяют так называемые геттеры азота. В роли геттера обычно выступают Al, Ti, Zr, Hf [Strong, Wentorf, 1991; Sumiya, Satoh, 1996]. Наиболее распространенные геттеры – это Al, Ti. Считается, что такие химические элементы как Ti связывают азот в нитриды. С другой стороны, в научной литературе нами не

обнаружено описание нитридов (например, нитрида титана) в виде включений в искусственных алмазах. Считается, что образовавшиеся нитриды, при снятии параметров экспериментов, формируют переходные кластеры [Burns et al., 1999].

С другой стороны, введение в систему таких веществ, как титан или алюминий создает резко-восстановительную обстановку. Как известно, металлический титан создает сильно восстановительную среду, отвечающую фугитивности f_{O_2} на 15 порядков более низкой относительно буферного равновесия Fe-FeO [Чепуров и др., 2009b]. На рис. 17 приведена зависимость фугитивности кислорода некоторых буферных равновесий от температуры при давлении 5.0 ГПа. Расчет фугитивности кислорода буферных равновесий проводили стандартными методами, описанными в работе [Чепуров и др., 1997]. Есть данные об использовании Zn в качестве геттера азота [Liu et al., 2011]. Эксперименты проводили в системах Fe-C, Fe-Ni-C.

Установлено, что при введении в систему Fe-Ni-C 60-80 мас.% Zn при P-5.7-6 ГПа и T- 1500-1650°C были получены бесцветные кристаллы алмаза.

Для получения бесцветных алмазов в системе Fe-C при P-5.5-5.7 ГПа и T- 1380-1560°C потребовалось всего 1-10 мас. % Zn. В работе [Жимулев и др., 2013] приведены данные о получении алмаза с низким содержанием азота в системе Fe-S-C с введением в систему элементарной серы в количестве 5 мас.% при P-5.5 ГПа и T- 1350°C. При хроматографическом анализе искусственных кристаллов алмаза типа Па [Жимулев и др., 2009a] единственным зафиксированным газом был метан, что свидетельствует о резко-восстановительной обстановке в системе. На основании рассмотренных выше фактов нами было сделано предположение, что безазотные кристаллы алмаза кристаллизуются в резко-восстановительной обстановке. Причем низкая фугитивность кислорода в системе может создаваться различными активными химическими элементами: Ti, Al, Zr, Zn, S.

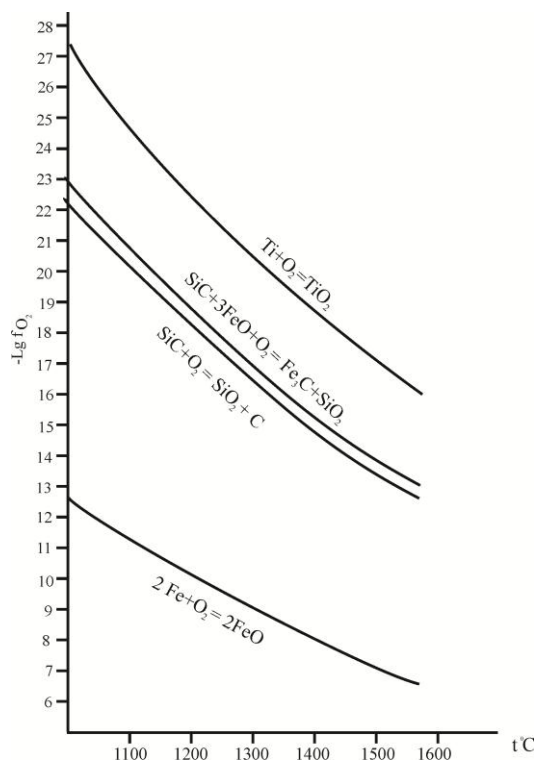


Рис. 17 Фугитивность кислорода буферных равновесий при давлении 5 ГПа [Чепуров и др., 2009b].

Глава. 5. Образование свободного углерода (графита) при разложении CaCO_3 в восстановительных условиях при высоких P-T параметрах.

Синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системах: CaCO_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Fe; MgCO_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Fe- SiO_2 ; Fe-C-Серпентин при высоких P-T параметрах

Мантия Земли, особенно верхняя мантия, сильно стратифицирована по окислительно-восстановительным условиям [Creighton et al., 2009]. Так, по современным представлениям, уже с глубины 150 км зона устойчивости окисленной формы С (карбонатов) сменяется условиями, при которых становятся устойчивыми элементарные формы С (графит/алмаз) [Stagno, Frost, 2010]. А с глубины примерно 250 км окислительно-восстановительные условия верхней мантии соответствуют устойчивости металлического железа [Rohrbach et al., 2007; Frost, McCammon, 2008; Foley, 2011; Rohrbach, Schmidt, 2011].

Предполагается, что условия кристаллизации алмаза мантийного генезиса в основном должны характеризоваться резко восстановительными условиями, причем, наиболее вероятным механизмом алмазообразования является восстановление карбонатных компонентов [Рябчиков, 2009]. Эти компоненты могли поступать в область кристаллизации алмазов как из восходящих мантийных плюмов, так и вместе с океанической корой в зонах субдукции [Добрецов и др., 2001; Рябчиков, 2009; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Litasov et al., 2013; Wood et al., 2013].

Карбонаты, в частности CaCO_3 , устойчивы до очень высоких значений давления и температуры [Suito et al., 2001]. Разложение CaCO_3 на CaO , O_2 и С (графит) в диапазоне давлений 9-21 ГПа происходит примерно при 3500 К [Bayarjargal et al., 2010]. Данные величины не сопоставимы с принятыми оценками P-T-условий мантийного алмазообразования. Поэтому устойчивость карбонатов в восстановительных условиях представляет несомненный интерес как при изучении процессов алмазообразования, так и в рамках глобального цикла углерода [Dasgupta, Hirschmann, 2010].

Разложение CaCO_3 в восстановительных условиях при высоких P-T параметрах (табл.7). Для создания восстановительных условий в №№ 4–31–10, 4–40–10 в реакционную зону вводили металлический титан. Проведенные эксперименты показывают, что CaCO_3 при 3 ГПа и 1300°С в присутствии металлического титана не разлагается как в сухих условиях, так и в присутствии H_2O в исходной смеси.

При 5.5 ГПа и 1300 - 1400°С эксперименты в системе CaCO_3 -Fe проведены по «двухампульсной» схеме сборки (рис. 5, вариант №2) реакционного объема – одна из ампул являлась контрольной (табл. 9). Во всех экспериментах в контрольных ампулах присутствовал синтезированный алмаз, причем в опытах №№ 4–56–10, 4–58–10, 4–65–10 переход графит–алмаз был полным, и только в опыте № 4–60–10 – частичным, с наличием перекристаллизованного графита. В исследованных образцах в течение опытов происходило разложение CaCO_3 с образованием твердых растворов Ca – ферритов. Были зафиксированы следующие фазы: CaFeO_2 , CaFeO_3 , CaFe_4O_7 .

Диагностика фаз проведена в соответствии со справочными данными [Inorganic, 1971].

Таблица 7

Условия и продукты экспериментов в системах $\text{CaCO}_3\text{-Ti +/- Ca(OH)}_2$ и $\text{CaCO}_3\text{-Fe +/- Ca(OH)}_2$,

№ опыта	Исходные в-ва, мг	P, ГПа	T, °C	Время, ч	Продукты опытов
4-31-10*	CaCO_3 , 152.1	3.0	1300	5	CaCO_3
4-40-10*	CaCO_3 , 120.5, Ca(OH)_2 20.2	3.0	1300	5	CaCO_3 , Ca(OH)_2
4-56-10**	CaCO_3 , Fe (компоненты не взвешивали)	5.5	1300	24	CaCO_3 , Ca – ферриты
4-58-10**	CaCO_3 , Fe (компоненты не взвешивали)	5.5	1350	24	CaCO_3 , Ca – ферриты
4-60-10**	CaCO_3 , Fe (компоненты не взвешивали)	5.5	1400	24	CaCO_3 , Ca – ферриты
4-65-10**	CaCO_3 , Fe (компоненты не взвешивали)	5.5	1350	48	Ca – ферриты, FeO
4-18-11***	CaCO_3 , 140, Ca(OH)_2 10, Fe 20	4.0	1350	5	$\text{Ca(WO}_4\text{)}$, Ca – ферриты, CaCO_3 , Ca(OH)_2 , FeO, C (графит)

* - Схема сборки – CaCO_3 или смесь CaCO_3 с Ca(OH)_2 между «таблетками» металлического Ti. В герметичной платиновой ампуле; ** - двухампульная схема сборки – исследуемый образец (CaCO_3 и карбонильное Fe) и контрольный образец – (карбонильное Fe и графит); *** - схема сборки – CaCO_3 или смесь CaCO_3 с Ca(OH)_2 , в центре образца карбонильное Fe, образец изолирован от стенок платиновой ампулы W-фольгой.

Реакция взаимодействия CaCO_3 с железом была повторена в закрытой системе в платиновой ампуле при 4 ГПа и 1350°C (опыт № 4-18-11, рис. 5, вариант №3; табл.7).

В продуктах опыта присутствовали Ca-ферриты и остаточный CaCO_3 вследствие неполного прохождения реакции. Наибольший интерес представляет наличие в образце графита, чешуйчатые выделения которого диагностированы визуальными и подтверждены рентгенографическим анализом.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально показано, что CaCO_3 устойчив при указанных выше P-T (P – 3.0–5.5 ГПа, T – 1300–1400°C) параметрах в восстановительных условиях [Чепуров и др., 2011]. Разложение CaCO_3 происходило только в случаях химического взаимодействия с железом. В закрытой системе твердый углерод выделялся в виде графита. Как известно, выделение графита – первая стадия в процессе образования алмаза [Чепуров и др., 1997]. В работе [Palyanov et al., 2013] при более высоких параметрах – 6.5-7.5 ГПа и 1273-1923 K в системе (Mg,Ca) $\text{CO}_3\text{-Fe}$ зафиксировано образование алмазов. Необходимо также отметить исследование Н.С. Мартиросян с

соавторами [Мартиросян и др., 2015; Martirosyan et al., 2015] реакций в системах $\text{CaCO}_3\text{-Fe}$, $\text{MgCO}_3\text{-Fe}$, при 6 ГПа и 1273-1873 К. Установлено, что при температурах 1473-1673 К в системе $\text{CaCO}_3\text{-Fe}$ наряду с карбонатитовым расплавом, кальциевым вюститом ($(\text{Ca,Fe})\text{O}$) и карбидом (Fe_3C) образуется графит; при 1873 К графит образуется вместе с карбонатитовым расплавом, кальциевым вюститом ($(\text{Ca,Fe})\text{O}$). Реакции в системе $\text{MgCO}_3\text{-Fe}$ протекают в два раза быстрее по сравнению с предыдущей системой, при этом продуктом реакций также, кроме карбонатитового расплава, магнезиовюстита и карбида (Fe_3C) является графит.

Синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системах $\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-Fe}$ и $\text{MgCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-Fe-SiO}_2$ при высоких P-T параметрах. При исследовании процесса разложения CaCO_3 в восстановительной обстановке с образованием тяжелых углеводородов было поставлено 3 опыта, различавшихся по P-T параметрам, исходному составу реакционного объема и режиму охлаждения (табл. 8) [Сонин и др., 2014]. Исходные составы герметизировали в платиновых ампулах (рис. 5, вариант 6).

В опыте № 4–10–13 обнаружены углеводородные компоненты (рис. 18): n-алканы (парафины) и их производные, альдегиды, предельные одноатомные спирты, кетоны. Среди углеводородов и их производных n-алканы составили 25.3 %, альдегиды – 56.2 %, предельные одноатомные спирты – 9.4 %, кетоны – 0.8 % и неидентифицированные углеводороды – 8.3 %.

Проведенное термодинамическое моделирование показало устойчивость ТУВ, в том числе кислородсодержащих, в условиях верхней мантии [Чекалюк, 1986; Зубков, 2005]. В настоящей работе экспериментально впервые осуществлен синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) при 1400 °С и 3 ГПа из карбоната магния в присутствии H_2O , причем синтез ТУВ осуществлен по самому сложному варианту – из кислородсодержащих соединений (CO_2 и H_2O), использованных в качестве источников углерода и водорода [Сонин и др., 2014].

Таблица 8

Условия экспериментов в системах $\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-Fe}$ и $\text{MgCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-Fe-SiO}_2$

№ опыта	P, ГПа	T, °С	Время, ч	Исходный состав шихты, мг	Режим охлаждения
4–6–13	4.5	1600	17	CaCO_3 140.3	Закалка
				Ca(OH)_2 10.1	
				$\text{Fe}_{\text{металл}}$ 10.5	
4–8–13	4.0	1400	5	MgCO_3 15.4	Охлаждение до 20°С 14 ч при P – 4. ГПа
				Ca(OH)_2 14.3	
				$\text{Fe}_{\text{металл}}$ 51.9	
4–10–13	3.0	1400	24	SiO_2 20.8	Закалка
				MgCO_3 7.7	
				Ca(OH)_2 7.0	
				$\text{Fe}_{\text{металл}}$ 26.0	
				SiO_2 11.1	

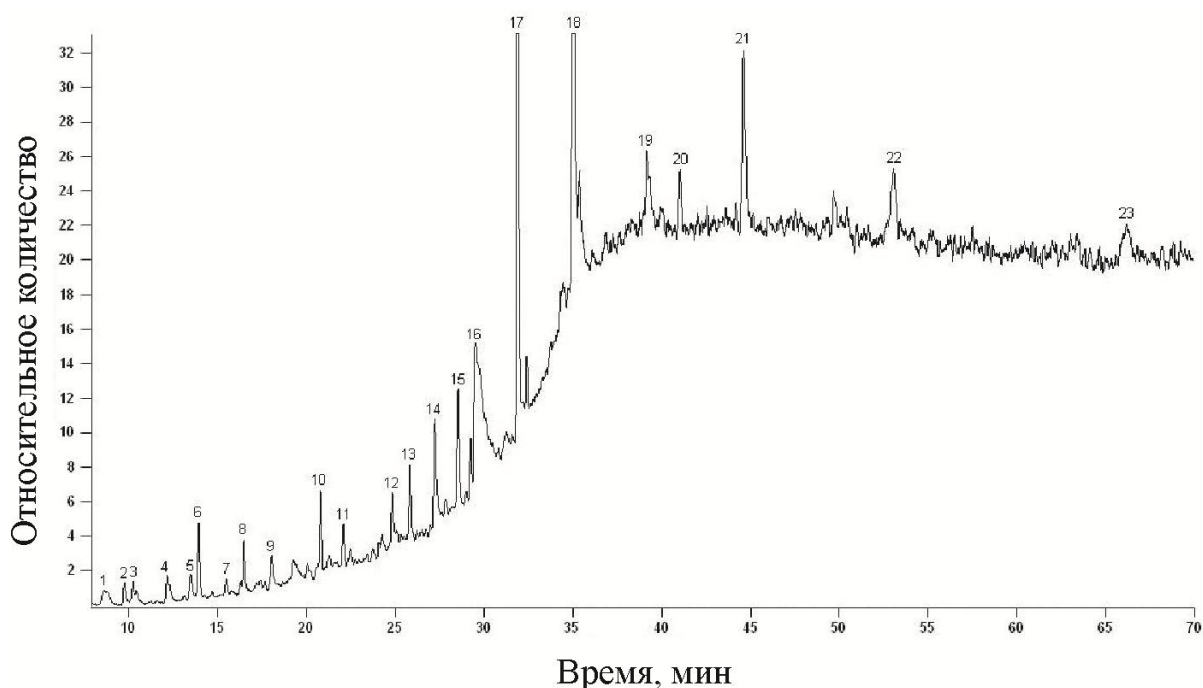


Рис. 18. Фрагмент хроматограммы летучих компонентов, выделившихся при вскрытии Pt – ампулы с продуктами опыта № 4 – 10 – 13: 1 – Бутан, 2 – Изобутан, 3 – Пентан, 4 – Бутаналь, 5 – 3-Метилпентан, 6 – Гексан, 7 – 2-Гексанон, 8 – Пентаналь, 9 – Гептан, 10 – Гексаналь, 11 – Октан, 12 – Гептаналь, 13 – Нонан, 14 – неидентифицированный, 15 – Октаналь, 16 – 2-Этил-1-Гексанон, 17 – Нонаналь, 18 – Деканаль, 19 – Додекан, 20 – неидентифицированный, 21 – Тетрадекан, 22 – Пентадекан, 23 – Гексадекан.

Синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системе Fe-C-серпентин при высоких P-T параметрах. Эксперименты проведены в герметичных платиновых ампулах при давлениях 4.0 и 2.0 ГПа и температуре 1200°C (табл. 9) [Tomilenko et al., 2015]. Схема сборки образца представлена на рис. 5, вариант №7. В качестве образцов использовали перемешанные порошки химически чистого графита и металлического железа, а также природного серпентина из офиолитов Восточного Саяна (Россия).

Таблица 9

Условия экспериментов в системе Fe-C-серпентин

№ опыта	P, ГПа	T, °C	Время, ч	Исходный состав шихты, мг	Режим охлаждения
4-13-13	4.0	1200	2	Графит* 55.8+20.1 Fe _{металл} 38.8 Серпентин 10.3	Закалка
4-15-13	4.0	1200	2	Графит* 47.6+23.3 Fe _{металл} 42.3 Серпентин 11.0	Охлаждение до 20°C 20 ч при P – 4. ГПа
4-16-13	2.0	1200	2	Графит* 91.0+21.2 Fe _{металл} 41.5 Серпентин 9.8	
4-23-13	2.0	1200	2	Графит* 88.5+19.4 Fe _{металл} 41.1 Серпентин 10.6	Охлаждение до 20°C 20 ч при P – 2. ГПа Закалка

*-Вес графита – графитовая ампула + порошок графита.

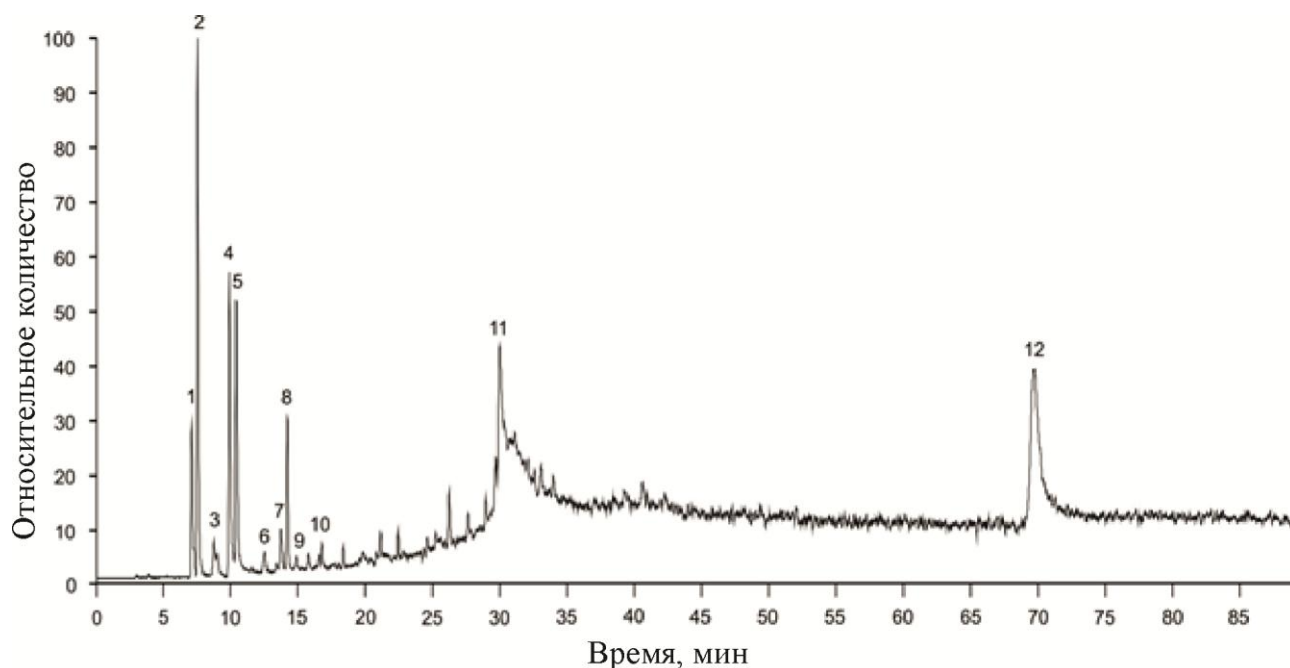


Рис. 19. Фрагмент хроматограммы летучих компонентов (в интервале $m/z = 56.50-57.50$), выделившихся при вскрытии Pt ампулы с продуктами опыта № 4-15-13 в системе графит-серпентин-металлическое железо. 1 – Изобутан (C_4H_{10}); 2 – Бутан (C_4H_{10}); 3 – 2-Пропанон (C_3H_6O); 4 – Изопентан (C_5H_{12}); 5 – Пентан (C_5H_{12}); 6 – 2-Бутанон (C_4H_8O); 7 – 2-Метилпентан, (C_6H_{14}); 8 – Гексан (C_6H_{14}); 9 – 1-Бутаналь ($C_4H_{10}O$); 10 – 3-Метил-2-Бутанон ($C_5H_{10}O$); 11 – 2-Этил Гексаналь ($C_8H_{18}O$); 12 – Тетрадекан ($C_{14}H_{30}$).

В системе Fe – C – серпентин при P 2.0 и 4.0 ГПа и T 1200°C зафиксировано образование предельных углеводородов парафинового ряда до гексадекана ($C_{16}H_{34}$). Охлаждение образцов проводили как закалкой, так и медленным режимом – до 20°C за 20 ч (табл. 9). В экспериментах, охлаждение которых проводили закалкой, количество летучих компонентов заметно больше по номенклатуре. При этом получен полный набор предельных углеводородов от метана (CH_4) до гексадекана ($C_{16}H_{34}$). В то время как при медленном охлаждении имел место ярко выраженный разрыв – присутствовали предельные углеводороды от метана до октана (C_8H_{18}) и ряд тетрадекан ($C_{14}H_{30}$) – гексадекан ($C_{16}H_{34}$). Возможно, при медленном охлаждении происходило разделение системы на легкую и тяжелую фракции (рис. 19).

Таким образом, в системе Fe - C - Серпентин при 1200 °C и 2-4 ГПа впервые экспериментально получены предельные углеводороды парафинового ряда вплоть до гексадекана ($C_{16}H_{34}$) [Tomilenko et al., 2015]. Присутствие кислородсодержащих углеводородных соединений в наших экспериментах вызвано избытком кислорода при недостатке водорода в исследуемой системе.

Глава 6. Отжиг силикатных и оксидных включений в природных и синтетических алмазах. Постростовые изменения алмаза – устойчивость алмаза в системах алмаз-Fe-S; алмаз-NaCl (NaF); алмаз- NaCl (NaF)-силикатный расплав при высоких P-T параметрах

Глава посвящена экспериментальному моделированию процессов посткристаллизационной истории алмаза, а именно – периоду нахождения его в мантии Земли.

В первой части главы рассмотрено влияние высоких температур и давлений на силикатные и оксидные включения в природных и искусственных алмазах. Параметры экспериментов – 7.0 ГПа и 1800-2000°C – были выбраны значительно выше температур и давлений, которые предполагаются для посткристаллизационного периода нахождения алмазов в мантии Земли, следовательно, скорость возможных изменений включений в алмазах при Р-Т-параметрах экспериментов должна быть на порядки выше. Было установлено, что включения оливина, пироксена, граната, шпинели, хромита в алмазах при Р-Т- параметрах наших экспериментов остались неизменными, что может свидетельствовать о неизменности силикатных и инертных к алмазу оксидных включений в посткристаллизационный период в мантии Земли.

Во второй части главы рассмотрена устойчивость алмаза в металл-сульфидной, галогенидной и галогенид-силикатной системах при высоких Р-Т параметрах. Для экспериментов использовали искусственные алмазы, выращенные в нашей лаборатории.

В металл-сульфидной системе состава Fe - 80 мас.% (~70 ат.%); S - 20 мас.% (~30 ат.%) при 4.0 ГПа и 1400°C отмечено изменение микроморфологии и потеря веса кристаллов алмаза. Максимальная потеря веса составила 34%, при этом плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза преобразовывались в кривогранную форму октаэдроида с морфологическими характеристиками, подобными природным алмазам (рис. 20, 21).

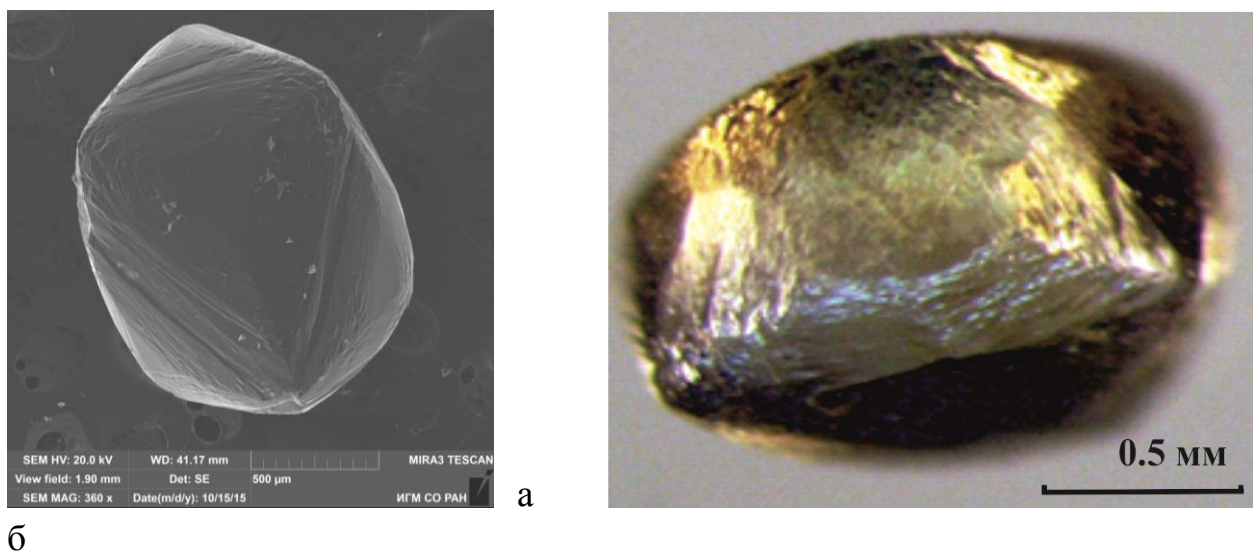


Рис. 20. а) Кристалл алмаза (опыт № 2-8-15), потерявший при растворении около 20% первоначальной массы. Сохранились фрагменты (реликты) исходных плоских октаэдрических граней; б) кристалл алмаза (опыт № 2-30-15), потерявший при растворении около 34% первоначальной массы. Плоские участки сохранились только на более крупных гранях. Остальные грани замещены кривогранными (округлыми) поверхностями с достаточно хорошо выраженными гранными швами.

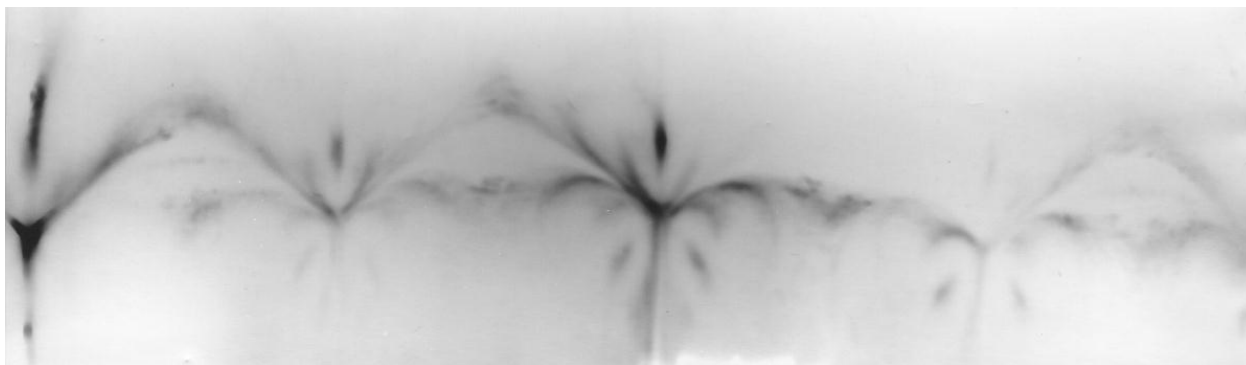


Рис. 21. Рефлексограмма кристалла алмаза 2-30-15. Наблюдаются засветы от следующих граней и поверхностей: октаэдра; тригон-триоктаэдров, тетрагексаэдроидов, тетрагон-триоктаэдров, гексооктаэдров.

Эксперименты в галогенидной, и галогенид-силикатной системах выполнены при 3.0 ГПа и 1300-1400°C. В результате проведенного исследования было установлено, что галогенидная система является благоприятной для сохранности алмаза. При введении в галогенидную систему силикатного расплава на кристаллах алмаза реализуется ранее полученный в «сухом» силикатном расплаве тип морфогенеза со штриховкой, параллельной граням октаэдра и отрицательными тригонами [Сонин и др., 2001]. Введение в галогенидную систему водосодержащей фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вызывает травление алмаза с образованием дитригональных слоев и отрицательных тригонов, что является признаком травления в присутствии водного флюида [Сонин и др., 1997a]. С увеличением количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 35% тип травления меняется с тангенциально-послойного на «нормальное». Такие микроморфологические особенности граней кристаллов алмаза были экспериментально получены при травлении алмаза в водном флюиде в условиях высоких температур [Хохряков, 2004].

Глава № 7. Ранняя история Земли. Модель дифференциации силикатной и металлических фаз путем просачивания расплава железа сквозь оливиновую матрицу. Образование алмазов в этот период

В заключительной главе представлена гипотеза образования древних алмазов ультраосновного парагенезиса на этапе дифференциации силикатной и металлической фаз в ранней истории Земли.

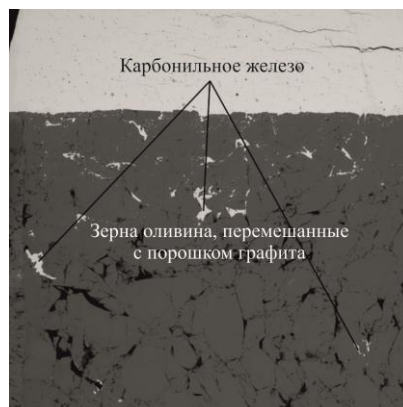
Для целостного понимания процессов, происходивших в ранней истории Земли, кратко рассмотрены: современная гипотеза образования Земли при холодной гомогенной аккреции [Рингвуд, 1982; Wetherill 1990; Walter, Trønnes, 2004; Rubie et al., 2007]; источники энергии, необходимые для возникновения металл-силикатного расплава [Hutcheon, Hutchinson, 1989; Cameron, 1997; 2000; Canup, Asphaug, 2001; Walter, Trønnes, 2004; Taylor et al., 2006; Wiczorek et al., 2006; Rubie et al., 2007]; основные механизмы дифференциации силикатной и металлической фаз: «металлический дождь» [Stevenson, 1990; Rubie et al., 2003; Wood et al., 2006], диапиро- и дайкообразование [Karato and Murthy, 1997; Rubie et al., 2007], просачивание сквозь матрицу твердых силикатных зерен [Stevenson, 1990; Rushmer et al., 2000].

В настоящем разделе рассмотрена и экспериментально апробирована предложенная модель просачивания металлического расплава сквозь матрицу твердых силикатных зерен при участии углерода [Жимулев и др., 2015b]. Основные постулаты данной модели: наличие свободного углерода в Земле и его хорошая растворимость в расплаве железа. Эксперименты проводили при 5-5.5 ГПа и 1600°C. В эксперименте без участия графита в оливиновой матрице просачивания расплава железа не обнаружено. На рисунке приведена графическая схема этого механизма и фотография из эксперимента, свидетельствующая о проникновении металла вглубь оливиновой матрицы вследствие растворения углерода (графита) (рис.22).

Схематическое изображение механизма просачивания расплава железа сквозь оливиновую матрицу перекристаллизации углерода



а



б

Рис. 22. а) Схематическое изображение механизма просачивания расплава железа сквозь оливиновую матрицу посредством перекристаллизации углерода; б) образец из опыта 4-1-13 (5.5 ГПа, 1600°C; 1 ч), миграция расплава железа между зерен оливина в интерстиции, заполненные графитом.

Таким образом, экспериментальные исследования, представленные в данной работе, позволили сделать ряд выводов и сформулировать гипотезу образования древних алмазов ультраосновного парагенезиса.

Включения сульфидов в алмазах и роль металл-сульфидных расплавов в алмазообразовании. Представленное в данной работе исследование кристаллизации алмаза в системах металл (Fe,Co, Ni)-сера-углерод отображено в серии публикаций [Чепуров и др., 2009а; Cherpurov et al., 2009; Жимулев и др., 2012; 2013; 2016]. P-T параметры экспериментов отражали минимальные температуры и давления природного процесса алмазообразования на глубинах около 150-200 км в верхней мантии Земли. В продуктах экспериментов зафиксированы соответствующие сульфиды: тенит, высокотемпературный пентландит, пирротин. Как известно, большинство сульфидных включений в природных алмазах первоначально существовали в виде моносульфидного твердого раствора (mss) системы Fe-Ni-S с Cu и Co, с распадом которого образовывалась минеральная ассоциация: пирротин + пентландит + халькопирит +/- пирит [Тейлор, Ли, 2009]. Кроме того, «центральные» включения в алмазах, которые, возможно, выступали в качестве затравок или центров зарождения природных алмазов [Варшавский, 1968], представлены необычной ассоциацией: вюстит, графит, парагенезисы

тенин+пиротин, углеродистое железо+монокристаллический графит, Zn-Fe-шпинелид+железо [Буланова и др., 1986; 1993]. Есть мнение, что генезис алмазов ультраосновного типа мог быть связан с ассоциацией графит + железо + вюстит + богатый форстеритом оливин + Fe-Ni сульфиды, а образование эклогитовых алмазов могло происходить в среде, богатой Fe-сульфидами, омфацитом при возможном участии металлического железа и K-Na-Al-Si расплавов [Bulanova et al., 1998].

Таким образом, в ростовой системе мы наблюдаем сульфиды, подобные включениям в природных алмазах. С другой стороны, если предположить, что генезис природных алмазов в древней мантии Земли связан с доэвтектическим металл-сульфидным расплавом (содержание серы менее 14 мас.%), то и расплав такого состава мы должны фиксировать в виде включений в природных алмазах, в то время как сульфидные включения в природных алмазах имеют в своем составе около 37 мас.% серы. Кроме того, одним из аргументов оппонентов гипотезы генезиса природных алмазов при участии железо-никелевого расплава является отсутствие или крайне редкое нахождение включений самородного железа в кристаллах алмаза. Возможные объяснения такого противоречия заключается в следующем.

Во-первых, включения самородного железа, хотя и достаточно редки в природных алмазах, но, тем не менее, факты нахождения их в алмазах отмечены в научных работах [Соболев и др., 1981, Гаранин, Кудрявцева, 1990; Буланова, Заякина, 1991; Горшков и др., 1997; Davies et al., 1999; Hayman et al., 2005; Wirth et al., 2014]. Причем встречаются включения самородного железа в алмазах из различных месторождений Якутии, Бразилии, Канады.

Во-вторых, как известно, основная масса природных алмазов с момента их образования и до выноса на земную поверхность длительное время находились при высоких давлениях и температурах в верхней мантии Земли [Haggerty, 1986; Richardson et al., 1984; 2001]. Инертные к алмазу минералы, такие как силикаты или оксиды при длительном отжиге не изменялись, что подтверждено и экспериментальными данными [Федоров и др., 2006, гл. №6]. С металл-сульфидными включениями при условиях верхней мантии Земли (4-5 ГПа и 800-1200°C), учитывая низкую температуру плавления эвтектического расплава (в системе Fe-FeS при 4-6 ГПа составляет ~1000°C), происходят другие явления. Включения металлического железа в алмазах при высокотемпературном отжиге, как было показано экспериментально, мигрируют в градиентном поле температур [Черугов et al., 2000; Чепуров и др., 2005]. По расчетным данным, при 6 ГПа и 1400°C алмазы могли очиститься от включений переходных металлов за несколько миллионов лет [Федоров и др., 2005]. Можно предположить, что и металл-сульфидные включения при данных P-T параметрах вели себя аналогично, с той лишь разницей, что при перемещении включений в алмазе может происходить отделение сульфида от металл-сульфидного расплава с последующей его кристаллизацией. Собственно включения сульфидов в алмазах достаточно

устойчивы при высокотемпературном отжиге, что тоже подтверждено экспериментально [Чепуров и др., 2008b].

В третьих, можно предположить, что в природных условиях при длительном процессе кристаллизации (в отличие от времени экспериментов), алмаз мог расти из эвтектического металл-сульфидного расплава (при 7 ГПа эвтектика в системе Fe-FeS при S 20.7 мас. % [Fei et al., 1997]). В этом случае совместно с алмазом и другими минералами кристаллизовались и сульфидные минералы, при этом они могли быть захвачены кристаллами алмаза в виде включений.

Гипотеза образования древних алмазов ультраосновного парагенезиса

В период дифференциации силикатной и металлической фаз Земли в каплях самородного железо-никелевого расплава возникало локальное пересыщение углеродом, который под воздействием каталитической способности железо-никелевого расплава сначала проходил стадию графитации, а затем кристаллизовался (при ≥ 5.5 ГПа и $\geq 1300^\circ\text{C}$) в виде алмаза. Находящаяся в расплаве сера вступала в контакт с самородным металлом с образованием сульфидов. Ранее образовавшиеся силикатные минералы, капли сульфидного и металлического расплавов захватывались растущими кристаллами алмаза. После смены природных режимов и окончания кристаллизации алмазы длительное время находились в мантийных глубинах, где в результате высокотемпературного отжига происходило их самоочищение от включений металла [Федоров и др., 2005], а силикатные сульфидные и оксидные включения сохранились без изменений [Федоров и др., 2006; Чепуров и др. 2008]. Затем, при транспортировке кимберлитовыми (лампроитовыми) расплавами к дневной поверхности алмазы подверглись растворению, коррозии и другим процессам (рис. 23).

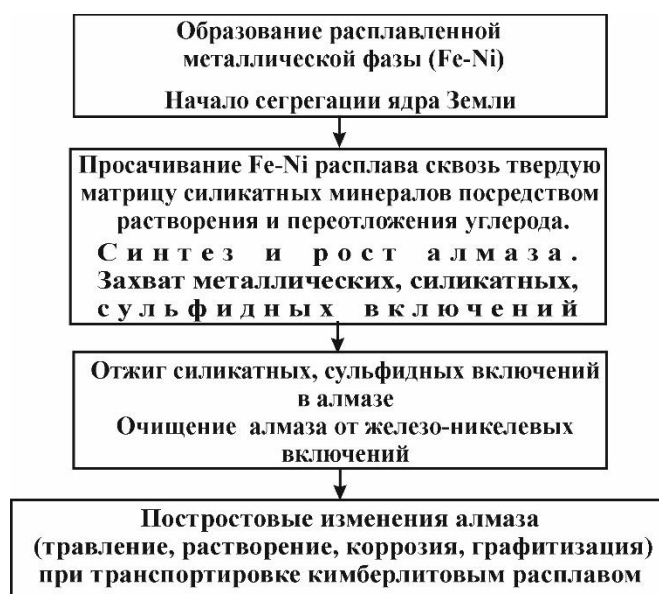


Рис. 23. Схематическое отображение гипотезы образования древних мантийных алмазов.

Заключение

Сложность процесса алмазообразования в мантии Земли дает основание для гипотезы о реализации в природе различных механизмов образования алмазов - полигенеза природных алмазов [Каминский, 1981; Слодкевич, 1982]. На основании экспериментальных данных нами предложен один из возможных вариантов генезиса алмаза.

В заключение необходимо отметить, что экспериментальное моделирование – лишь первое приближение к процессам, происходившим в недрах Земли, так как ни один эксперимент не может воссоздать всего того природного многообразия параметров, условий, процессов, что происходят в окружающем мире. Тем не менее, автор надеется, что представленные в работе экспериментальные данные помогут в разработке новых моделей и гипотез.

Основные публикации по теме диссертации

1. Сонин В.М., **Жимулев Е.И.**, Федоров И.И., Осоргин Н.Ю. Травление кристаллов алмаза в силикатном расплаве в присутствии существенно водного флюида при высоких Р-Т параметрах // Геохимия (Geochemistry). 1997. № 4. С. 451-455.
2. **Жимулев Е.И.**, Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Афанасьев В.П. О проблеме регенерации на природных кристаллах алмаза // Отечественная геология. 2002. №1. С. 40-45.
3. **Жимулев Е.И.**, Сонин В.М., Чепуров А.И. Образование кристаллов алмаза с выступающими гранями при травлении // Записки ВМО. 2002. №1. С. 111-113.
4. **Жимулев Е. И.**, Сонин В. М. Федоров И. И., Томиленко А. А., Похиленко Л. Н., Чепуров А. И. Устойчивость алмаза к окислению в экспериментах с минералами из мантийных ксенолитов при высоких Р-Т параметрах // Геохимия. 2004. №6. С. 604-610
5. Чепуров А.И., Сонин В.М., Федоров И.И., Чепуров А.А., **Жимулев Е.И.** Генерация микровключений в синтетических кристаллах алмаза под воздействием высоких РТ-параметров. – Руды и металлы, 2005, № 4, с.49-53.
6. Сонин В. М., **Жимулев Е.И.**, Чепуров А. А. Морфология алмазов, поверхностно графитизированных при высоких Р-Т параметрах. – ЗРМО, 2006, № 1, с.112-117.
7. Фёдоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., **Жимулёв Е.И.** Экспериментальное изучение высокобаротермического воздействия на силикатные и оксидные включения в алмазах. – Геохимия, 2006, № 10, с.1132-1136.
8. Сонин В.М., **Жимулев Е.И.**, Федоров И.И., Чепуров А.И. Влияние фугитивности кислорода на скорость травления кристаллов алмаза в силикатном расплаве. – Геология рудных месторождений, 2006, № 6, с 568-570.

9. Чепуров А.И., **Жимулев Е.И.**, Федоров И.И., Сонин В.М. Включения металла-растворителя и окраска в борсодержащих монокристаллах искусственного алмаза. – ЗРМО, 2006, Т. 48. № 6 с. 97-101.
10. Сонин В.М., **Жимулев Е.И.**, Афанасьев В.П., Федоров И.И., Чепуров А.И. Особенности взаимодействия алмазов с силикатными расплавами в среде водорода // Геохимия . 2007. № 4. С. 450-455.
11. Чепуров А.И., **Жимулев Е.И.**, Сонин В.М., Федоров И.И., Солнцев В.П. Определение содержания включений металла-растворителя в синтетических алмазах на основе их магнитных свойств // Руды и металлы. 2007. № 4. С. 50-52.
12. Чепуров А.И., Елисеев А. П, **Жимулев Е.И.**, Сонин В.М., Федоров И.И., Чепуров А. А. Обработка синтетических малоазотных борсодержащих алмазов при высоких давлениях и температурах // Неорганические материалы 2008, Т. 44, №4 С. 443-447
13. Сонин В. М., Жимулев Е. И., Чепуров А. И., Федоров И. И.. Об устойчивости алмаза в расплавах NaCl и NaF при высоком давлении // Доклады академии наук 2008 т. 420 №2, С. 231-233
14. **Жимулев Е.И.**, Сонин В.М., Чепуров А.И., Томиленко А. А. Хроматографическое изучение условий образования кристаллов алмаза ромбододекаэдрического габитуса. // Геология рудных месторождений. 2009, т. 51, №3, С. 272-275
15. Сонин В.М., **Жимулев Е.И.**, Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Об устойчивости алмаза в силикат-галогенидных расплавах при высоком давлении // Доклады АН. 2009. Т. 425. № 4. С. 532-534.
16. Чепуров А.И., **Жимулев Е.И.**, Елисеев А.П., Сонин В.М., Федоров И.И. О генезисе малоазотных алмазов // Геохимия. 2009. № 5. С. 551-555.
17. Чепуров А.И., **Жимулев Е.И.**, Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. О кристаллизации алмаза в металл-сульфидных расплавах // Доклады АН. 2009. Т. 428. № 1. С. 101-103.
18. Сонин В. М., **Жимулев Е. И.**, Чепуров А. И., Афанасьев В. П., Н.П. Похиленко. Растворение алмаза в хлоридном расплаве при высоком давлении в присутствии водного флюида // Доклады академии наук 2010 т. 434 №5, С. 670-672
19. Чепуров А. И., Сонин В. М., **Жимулев Е. И.**, Чепуров А. А., Томиленко А. А. Об образовании элементарного углерода при разложении CaCO₃ в восстановительных условиях при высоких Р-Т параметрах // Доклады академии наук 2011 т. 441 №6, С. 806-809
20. **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.
21. Чепуров А.И., Томиленко А.А., **Жимулев Е.И.**, Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких Р-Т

параметрах в процессе разложения антигорита // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 3. С. 305-320.

22. **Жимулев Е.И.**, Шеин М.А., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза в системе Fe – S – C // Доклады АН. 2013. Т. 451. № 1. С.73-75.

23. Чепуров А.И., **Жимулев Е.И.**, Агафонов Л.В., Сонин В.М., Чепуров А.А., Томиленко А.А. Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме. Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 4. С. 533-544

24. Сонин В.М., Чепуров А.И., **Жимулев Е.И.**, Чепуров А.А., Соболев Н.В. Поверхностная графитизация алмаза в расплаве K_2CO_3 при высоком давлении// Доклады АН. 2013. Т. 451. № 5. С.556-559.

25. Сонин В.М., Бульбак Т.А., **Жимулев Е.И.**, Томиленко А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли// Доклады АН. 2014, т.454, № 1, с.84-88.

26. **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 1300С// Доклады АН. 2015, т.462, №,3 с 340-345

27. **Жимулев Е.И.**, Чепуров А.И., Сонин В.М., Похиленко Н.П. Миграция расплава железа через оливиновую матрицу в присутствии углерода при высоких P-T параметрах (экспериментальные данные). // Доклады АН. 2015, т.463, №1, с 72-74

28. Korsakov A. V., **Zhimulev E.I.**, Mikhailenko D.S., Demin S.P., Kozmenko O.A. Graphite pseudomorphs after diamonds: An experimental study of graphite morphology and the role of H_2O in the graphitisation process // Lithos 236–237 (2015) 16–26

29. Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul`bak T.A., **Zhimulev E.I.**, Chepurov A.A., Timina T. Yu., Pokhilenko N.P. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C.// High Temperatures-High Pressures 2015 v. 44 p 451-465

30. **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

31. **Жимулев Е. И.**, Сонин В. М., Афанасьев В. П., Чепуров А. И., Похиленко Н. П. Расплав Fe-S – возможный растворитель алмазов в мантийных условиях.// Доклады АН. 2016, т.471, №5, (принята к печати)

Патенты

1. Чепуров А.А., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Чепуров А.А., **Жимулев Е.И.**, Григораш Ю.М. Реакционная ячейка для выращивания асимметрично зональных монокристаллов алмаза. Патент РФ №2128548. Приоритет от 6.03.97 опубл. 10 апреля 1999 г.

2. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Чепуров А.А., **Жимулев Е.И.**, Григораш Ю.М. Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления для выращивания асимметрично зональных

монокристаллов алмаза. Патент РФ № 2162734. Приоритет от 23.02.1999, опубл. 10 февраля 2001 г.

3. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Чепуров А.А., **Жимулев Е.И.**, Григораш Ю.М. Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления. Патент РФ № 2176690. Приоритет от 13.03.01, опубл. 10 декабря 2001 г.

4. Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., **Жимулёв Е.И.** Способ обработки алмаза. Патент № 2451774 Российской Федерации Приоритет: Дата подачи заявки: 02.12.2010, Опубликовано: 20.05.2012.