ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ им. В.С. Соболева СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

На правах рукописи

ЖИМУЛЕВ Егор Игоревич ГЕНЕЗИС АЛМАЗА: РОЛЬ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ РАСПЛАВОВ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

25.00.05 - «минералогия, кристаллография»

Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ7
Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ АЛМАЗА
(ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)14
1.1.1. Типы алмаза по генезису15
1.1.2. Возраст алмазов и алмазоносных пород
1.1.3. Взаимоотношение по времени образования кимберлитов и алмазов24
1.1.4. Гипотезы образования алмаза26
1.2. Экспериментальные исследования синтеза и роста алмазов (моделирование
природных условий) в различных системах при высоких Р-Т параметрах31
1.2.1. Синтез и рост алмазов в карбонатных, флюидных, силикатных системах при высоких P-T параметрах
1.2.2. Синтез и рост алмазов в системе (Fe, Ni,Co, Mn)-С при высоких
Р-Т параметрах47
1.3. Фазовые диаграммы металл-углеродных и металл-серо-углеродных
систем при высоких Р-Т параметрах
1.4. Выводы и постановка задач исследования
Глава 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА
2.1.1. Аппарат высокого давления (АВД)
2.1.2. Ячейка высокого давления (ЯВД)
2.1.3. Схемы сборки исследовательских ампул

2.2. Измерение и контроль давления и температуры	86
2.3. Исходные вещества	. 87
2.4. Методы исследования	89
Глава 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C, Fe-S-C	
СИСТЕМАХ ПРИ ВЫСОКИХ Р-Т ПАРАМЕТРАХ	92
3.1. Включения сульфидов в природных алмазах	92
3.2. Кристаллизация алмаза в металл-сульфид-углеродных системах	96
3.2.1. Эксперименты по росту алмаза в системе Fe-Co-S-C	96
3.2.2. Эксперименты по росту алмаза в системе Fe-Ni-S-C	105
3.2.3. Эксперименты по росту алмаза в системе Fe-S-C	114
3.3. Летучие соединения серы в системе Fe-C-S при 5.3 ГПа и 1300 °С	129
3.4. Роль серы в (Fe,Ni,Co)-S-C системах	135
3.5. Основные выводы	138
Глава 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА ТИПА IIa И IIb В Fe-Ni-С И Fe-Co	o-C
СИСТЕМАХ ПРИ ВЫСОКИХ Р-Т ПАРАМЕТРАХ	139
4.1. Природные безазотные алмазы типа IIa и IIb	139
4.2. Кристаллизация малоазотных и борсодержащих алмазов в Fe-Ni-C	
и Fe-Co-C системах	142
4.2.1. Кристаллизация малоазотных кристаллов алмаза типа Па	142

4.2.2. Кристаллизация малоазотных борсодержащих алмазов типа IIb149
4.2.3. Выводы156
4.3. Определение содержания включений в борсодержащих алмазах магнитным
методом157
4.4. НРНТ-обработка синтетических борсодержащих алмазов159
4.5. О возможном влиянии титансодержащих фаз (рутил, ильменит) на генезис
малоазотных алмазов типа IIа167
4.6. Зависимость морфологии кристаллов алмаза, выращенных в Fe-Ni-C и
Fe-Co-C системах, от окислительно-восстановительной обстановки171
4.7. Обсуждение и выводы176
Глава 5. ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА (ГРАФИТА) ПРИ
РАЗЛОЖЕНИИ СаСО3 В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ
ВЫСОКИХ Р-Т ПАРАМЕТРАХ. СИНТЕЗ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
(ТУВ) В СИСТЕМАХ: CaCO ₃ -Ca(OH) ₂ -Fe; MgCO ₃ -Ca(OH) ₂ -Fe-SiO ₂ ;
Fe-C-серпентин ПРИ ВЫСОКИХ Р-Т ПАРАМЕТРАХ179
5.1. Современные представления об окислительно-восстановительных условиях
верхней мантии Земли179
5.2. Разложение CaCO ₃ в восстановительных условиях при высоких Р-Т
параметрах

5.3. Синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системах CaCO ₃ -Ca(OH) ₂ -Fe
и MgCO ₃ -Ca(OH) ₂ -Fe-SiO ₂ при высоких Р-Т параметрах188
5.4. Синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системе Fe-C-серпентин
при высоких Р-Т параметрах197
5.5. Основные выводы
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 Р-Т ПАРАМЕТРАХ219
6.1. Отжиг силикатных и оксидных включений в алмазах
6.2. Постростовые изменения алмаза – устойчивость алмаза в системах:
алмаз-Fe-S; алмаз-NaCl (NaF); алмаз-NaCl (NaF)-силикатный расплав
при высоких Р-Т параметрах
6.2.1. Устойчивость алмаза в системе алмаз-Fe-S при высоких P-T-параметрах
6.2.2. Устойчивость алмаза в системах: алмаз - NaCl (NaF); алмаз - NaCl (NaF)-
силикатный расплав при высоких Р-Т-параметрах
6.3. Основные выводы

Глава 7. РАННЯЯ ИСТОРИЯ ЗЕМЛИ. МОДЕЛЬ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ
СИЛИКАТНОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ ПУТЕМ ПРОСАЧИВАНИЯ
РАСПЛАВА ЖЕЛЕЗА СКВОЗЬ ОЛИВИНОВУЮ МАТРИЦУ. ОБРАЗОВАНИЕ
АЛМАЗОВ В ЭТОТ ПЕРИОД
7.1. Некоторые аспекты и противоречия теории алмазообразования с участием
металл-углеродных систем, предложенной Р.Н. Венторфом
7.2. Гипотеза образования Земли260
7.3. Миграции расплава Fe через твердую силикатную матрицу посредством
перекристаллизации углерода
7.4. Включения сульфидов в алмазах и роль металл-сульфидных расплавов в
алмазообразовании
7.5. Гипотеза образования древних алмазов ультраосновного парагенезиса282
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
ЛИТЕРАТУРА

Введение

Актуальность исследований. К настоящему моменту, несмотря на построения моделей многолетние теоретических И экспериментальных исследований генезиса алмаза, остаются открытыми некоторые вопросы. Дo 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 Р-Т параметры [Wentorf, 1974; Чепуров и др., 1994а; Литвин и др., 2002; Пальянов и 2003; Шушканова и Литвин, 2008], чем температуры и давления, др., 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 Р-Т параметрах, но в поле устойчивости графита. Остаются вопросы, касающиеся генезиса безазотных алмазов типа Па и голубых безазотных алмазов типа IIb [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 природных алмазах [Wirth et al., 2009], так и в кимберлитах включений В [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 (CaCO₃, MgCO₃) в восстановительных условиях при P-T параметрах верхней мантии.

4. Изучить поведение силикатных и оксидных включений в природных алмазах при HPHT-отжиге.

5. Исследовать влияние металл-сульфидного расплава на морфологию алмаза при мантийных Р-Т параметрах.

6. Исследовать влияние галогенидного и силикат-галогенидного расплавов на морфологию алмаза при высоких Р-Т параметрах.

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

Фактический материал и методы исследования. В основу работы результаты многолетних (1994-2014гг.) экспериментальных положены 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 ИК-спектроскопию, анализ, хромато-массспектрометрию. 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 °C при генерации резко-восстановительных условий. НРНТ-обработка алмазов типа IIb при 7 ГПа и 2000°C 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 плоскогранные растворении нем октаэдрические кристаллы В алмаза преобразуются формой В кривогранные индивиды С октаэдроида И морфологическими скульптурами, подобными природным алмазам ИЗ кимберлитов. Вследствие низкой растворимости углерода при 3 ГПа и 13001400°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 °C.

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 IIa 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 HPHT-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 Р-Т 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 истории минералогии ПО И

минералогических музеев минералогии, кристаллохимии геммологии, И кристаллогенезису, посвященном памятным датам в истории минералогического музея СПбГУ: 225-летию со дня рождения Лоренца Панснера (1777-1871) и 200летию со дня рождения Эрнста Гофмана (1801-1871) (Санкт-Петербург, 2002); XI конференции по росту кристаллов (Москва, 2004); XXI Национальной Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика» (Иркутск, 2005); XV Российском совещании по экспериментальной минералогии (Сыктывкар, 2005); IV Международном минералогическом семинаре «Теория, философия и практика минералогии» (Сыктывкар, XII история, 2006); 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 **9**^{ой} международной B. C. Соболева (Новосибирск, 2008): акалемика кимберлитовой конференции (Франкфурт-на-Майне, 2008) ; Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2009); Международном симпозиуме "Крупные изверженные провинции Азии, (Новосибирск, 2009); 20°й Европейской Мантийные плюмы и Металлогения" конференции по алмазам, алмазоподобным материалам карбоновым нанотрубкам и нитридам (Афины, 2009); XVI Российском совещании по экспериментальной 2010). минералогии (Черноголовка, 3-ей международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013); Всероссийской конференции глубинному генезису нефти (Москва, по И газа 2013): Всероссийской конференции по глубинному генезису нефти и газа (Москва 2014); Всероссийском семинаре экспериментальной ежегодном по минералогии, (Москва, 2015); петрологии И геохимии 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 «БАРС», экспериментов на аппаратах высокого давления типа анализе обобщении результатов экспериментов, 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 А.И. Чепурову, д.г.-м.н. В.М. Сонину, д.г.-м.н. И.И. наставникам д.г.-м.н. 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. д.г.-м.н. Т.Б. Беккер, 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. Т.А. Бульбаку, к.г.-м.н. Н.С. Карманову к.г.-м.н. Бабичу, 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.

Глава 1. Современные представления о генезисе алмаза

(Литературный обзор)

Алмаз известен человечеству с достопамятных времен. И всю историю человечества он служил символом богатства и процветания. Чем же он так привлекателен, в чем его сила?

Испокон веков алмаз был королем среди драгоценных камней: его блеск, игра граней, в конечном итоге – стоимость, тешили самолюбие многих шахов, царей, вельмож. С началом бурного развития промышленности на первый план ценные его качества – твердость, химическая и физическая вышли другие стойкость, высокая теплопроводность и т. д. По количеству используемых алмазов в обрабатывающей промышленности теперь можно оценивать мощь и развитость экономики страны. Но кроме всего перечисленного, алмаз представляет огромную ценность для науки – он является бесценным хранилищем информации о многих процессах, происходивших с нашей планетой в древние времена, он запечатлел в себе историю становления и образования планеты, захватил в себя и сохранил в неизменности минералы и их парагенезисы. Долгое время коренные источники алмаза не были известны, и лишь с обнаружением кимберлитовых трубок, в конце XIX века, был сделан шаг к пониманию и установлению точного генезиса алмаза.

При изучении генезиса алмаза перед исследователем стоят три основных вопроса: «где», «когда» и «каким образом». В этой главе мы рассмотрим: типы алмаза по глубине образования, возраст алмазоносных пород и алмазов, краткий обзор различных гипотез о генезисе алмаза, а также экспериментальные работы, моделирующие генезис алмаза.

1.1.1. Типы алмаза по генезису

В настоящее время, используя накопленные знания об изотопном составе алмаза, его макро- и микроморфологии, а также парагенезисе и составе включений в алмазе, исследователи выделяют три основных по происхождению типа алмазов [Gurney et al., 2010].

Наиболее распространенными являются алмазы. генезис которых связывают с субконтинентальной литосферной мантией (SCLM). По наличию минеральных включений и их парагенезисов выделены перидотитовый (Р-тип) и эклогитовый (Е-тип) типы алмазов [Соболев, 1974, 1983; Meyer, 1987; Harris, 1992]. Между этими двумя основными парагенезисами выделяют алмазы пироксенитовой И вебстеритовой ассоциации, имеющие меньшую прото-В качестве распространенность. И сингенетических включений ультраосновного парагенезиса выявлены следующие минералы: форстерит, энстатит, диопсид, Cr-пироп, Cr-шпинель, Mg-ильменит, хромит, сульфиды, циркон. Для эклогитового парагенезиса характерны: омфацит, пироп-альмандин, дистен, санидин, коэсит, рутил, корунд, ильменит, хромит, сульфиды [Соболев, 1974; Meyer, 1987]. Кроме того, описаны кристаллы алмаза с включениями как ультраосновной, так и эклогитовой ассоциации, т. е. совмещенного парагенезиса [Prinz et al., 1975; Hall, Smith, 1984; Otter, Gurney, 1986; Moore, Gurney 1986; Jaques et al., 1989; Sobolev et al., 1989]. Это может означать, что парагенезис минералов мог изменяться даже в процессе роста отдельных кристаллов алмаза [Буланова и др., 1993]. На основании исследований данных минеральных равновесий было предположено, что образование алмазов в субконтинентальной литосферной мантии происходило на глубинах 150-250 км и температурах 900-1400°С [Boyd, Finnerty, 1980; Stachel and Harris, 1997a; Gurney et al., 2010]. При этом, в зависимости от ассоциации, температура могла различаться на сотни градусов: <1200 °C для эклогитовых алмазов, формировавшихся в субдукционной 1250-1400 °С для перидотитовых алмазов плите [Stachel et al., 2005]; около

[Pokhilenko et al., 2004]. Алмазы, имеющие связь с поднимающимся мантийным плюмом, имеют температуру образования >1400°C [Davies et al., 2004; Bulanova et al., 2010]. К алмазам из субконтинентальной литосферной мантии относятся почти все макроалмазы – примерно 99%.

В настоящее время появляется все больше и больше свидетельств о генезисе алмазов на больших глубинах – от астеносферы (250-410 км), переходной зоны (410-670 км), до нижней мантии (>670 км). Ассоциация ферропериклаза (Mg,Fe)O и фазы (Mg,Fe)SiO₃ установлена в алмазе из трубки Коффифонтейн [Scott-Smith, Skinner, 1984]. Как известно, основной мантийный минерал мантии – оливин, 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 с перовскитовой структурой [Ringwood] and Irifune, 1988: Chudinovskikh and Boehler, 2001]. Состав включений мэйджоритовых гранатов в алмазах из трубки Монастери (Южная Африка) показывает глубину образования от 250 до 400 километров [Moore and Gurney 1985; Moore and Gurney, 1989; Moore et al., 1991]. К настоящему моменту алмазы с включениями минералов ультраглубинных ассоциаций 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].

подразделению Подобно алмазов (SCLM) на эклогитовый И ультраосновной типы, сублитосферные алмазы также разделяют на ультрамафический (metaperidotitic) и базальтовый (metabasic) типы [Harte 2010, Shirey et al., 2013]. Ультрамафический тип характеризуется высоко фазами высокого давления: бриджманит, Мд-перовскит, магнезиальными

рингвудит, вадслеит, ферропериклаз, мейджорит, высокобарическая тетрагональная фаза альмандин-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, и Ti: майджоритовый гранат, Ca-Si-Ti-перовскит, Ca-Si-перовскит, мервинит, Ca-Al-Силикат (CAS) [Zedgenizov et al., 2014; Зедгенизов и др., 2016].

К третьему типу алмазов по генезису относят сравнительно недавно открытые 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.

Кроме алмазов, имеющих чисто «земное» происхождение, т. е. образовавшихся при процессах, проходящих в недрах Земли, существует еще один тип алмазов, обязанный своим появлением воздействию на поверхность земли космических тел – метеоритов. Это импактный тип. При падении метеорита в районе его кратера на короткое время возникают высокие давления и температуры, которые вызывают прямой переход графита в алмаз [Hough, 1995; Koeberl et al., 1997; Масайтис, 1999; Граханов, 2001; Shirey et al., 2013]. Размеры импактных алмазов обычно составляют от микронов до нескольких миллиметров, Попигайского импактного достигать и CM. как алмазы хотя ΜΟΓΥΤ 1 месторождения [Koeberl et al., 1997; Shirey et al., 2013]. Одной из характеристик импактных алмазов является присутствие в породе лонсдейлита – гексагональной sp3 модификации углерода [Hazen et al., 2013].

Таким образом, можно констатировать, что для образования алмаза характерны условия, при которых могут достигаться высокие температуры и

давления – а именно области верхней и нижней мантии, метаморфические комплексы и метеоритные кратеры.

1.1.2. Возраст алмазов и алмазоносных пород

Возраст алмазоносных пород

Исследователями выделяются три основных возрастных группы алмазоносных пород: Архейские (2.85-2.5 млрд лет); Палеопротерозойские (2.5-1.6 млрд лет); Мезопротерозойские (<1.6 млрд лет) [Gurney et al., 2010].

Архейские (2.85-2.5 млрд лет) алмазоносные породы. Древнейшими породами, содержащими макроалмазы, являются золотоносные и ураноносные палеороссыпи Витватерсранда (Южная Африка). Их возраст оценивается примерно в 2.89-2.82 млрд лет [Gurney et al., 2010]. Вместе с алмазами были обнаружены и минералы из кимберлитов, косвенно подтверждая связь алмазов с древними кимберлитами. Известны также находки алмазов весом до 3.5 карат в древних конгломератах Западной Австралии, возраст которых оценивают в 2.75 млрд лет [Hall, 2005].

Самыми древними алмазоносными магматическими породами, известными настоящему времени, считаются архейские лампрофировые К лайки И вулканические брекчии в Канаде [Wyman et al., 2006]. Возраст одной из таких 2703+/- 42 млн лет [Sage, 2000]. Исследование 80 образцов даек датируется макроалмазов из алмазосодержащей брекчии показало наличие алмазов, относящихся как к перидотитовому типу, так и эклогитовому, кроме того, в четырех алмазах отмечены включения как перидотитового, так и эклогитового парагенезиса [De Stefano et al., 2006]. Причем в обоих типах (Р-тип и Е-тип) алмазов обнаружены фазы низкого давления, такие как плагиоклаз. Кроме того, включения в данных алмазах содержали либо неравновесные составы

комбинаций перидотитовых и эклогитовых парагенезисов, либо фазы низкого и высокого давления непосредственно в одном и том же алмазе.

В работе [Lefebvre et al., 2005] описаны алмазоносные лампрофиры и вулканические брекчии, обнаруженные в провинции Wawa (Онтарио, Канада), их датируют в 2.67-2.7 млрд лет.

Палеопротерозойские (2.5-1.6 млрд лет) алмазоносные породы. Крупные палеопротерозойские алмазные россыпи находятся в Африке в верховьях реки Бирим (Birim River) в Гане, их возраст оценивают в 2.2 млрд лет [Gurney et al., 2010]. С 1920г. из этих россыпей извлечено более 100 млн карат небольших, хорошо ограненных октаэдрических алмазов, при этом не было найдено обычно сопровождающих их кимберлитовых индикаторных минералов [Dampare et al., 2005]. Исследование состава включений в алмазах позволило предположить, что генезис алмазов связан с глубинными (200-240 км) перидотитовыми литосферными телами (секциями). Согласно [Canales and Norman, 2003], коренными источниками являлись дайкоподобные метаморфизованные ультраосновные тела.

В Южной Америке открыты и изучены россыпи Эспинхако (Espinhaco) в Бразилии и Роайм (Roraime) Гвиане-Венесуэле, возраста 1.8 млрд лет и 1.88 млрд лет, соответственно [Gurney et al., 2010]. Масса бразильских россыпных алмазов достигает в среднем 0.2-0.3 карата, в исключительных случаях – до нескольких карат [Chaves et al., 2001]. Качество алмазов оценивается как высокое. Коренные источники не известны. Алмазы из россыпей Роаймы весят в среднем 0.15-0.5 карат, низкого качества: только примерно 47 % имеют ювелирное качество. Коренные источники также не известны [Meyer and McCallum, 1993].

Имеющаяся информация о возрасте самых древних протерозойских кимберлитов неоднозначна и требует подтверждения. Так, по мнению автора [Wit

Міке de., 2010], самым древним кимберлитом является алмазоносная порода кратона Нтем (Ntem) в Габоне – 2850 млн лет.

Олними палеопротерозойских ИЗ самых древних алмазоносных кимберлитов считаются обнаруженные В породы, центральной части Йилгарновского (Yilgarn) кратона, Западная Австралия. Они представлены флогопит-монтичеллитовым кимберлитом возраста 2188 +/-11 млн лет [Kiviets et al., 1998]. В северной части Йилгарновского (Yilgarn) кратона также было обнаружено и изучено кимберлитовое тело Набберу (Nabberu) со слабой алмазоносностью, возраст которого оценивают в 1900 млн лет [Shee et al., 1999]. Обнаруженная на кратоне Восточная Пилбара (East Pilbara) кимберлитовая дайка Брокмен (Brockman, Западная Австралия), также датируется в 1900 млн лет [Gurney et al., 2010; Зинчук и др., 2013]. В Карелии зафиксированы и изучены силлы метакимберлитов, датируемых 1764 млн лет [Ushkov et al., 1999; Зинчук и др., 2013].

Из нетрадиционных палеопротерозойских алмазоносных пород стоит отметить метаморфизованные коматиитовые брекчии района Дашень (Dachine), Французской Гвианы [Capdevila et al., 1999]. Предполагается, что они образовались 2.2-1.9 млрд лет назад [Bailey et al., 1998]. Другим необычным источником алмаза являются лампрофировые дайки озера Гибсон, на Северо-Западе Канады (~1.8 млрд лет) [MacRae et al., 1995]. Алмазы из этих пород отличаются большим содержанием азота, их относят к типу Ib-IaA, не содержащему IaB центров [Chinn et al., 2000]. В связи с этим, некоторые исследователи относят эти алмазы к метаморфогенным алмазам сверхвысоких давлений [Cartigny et al., 2004]. Если это так, то данные алмазы можно считать самыми древними известными к настоящему времени алмазами сверхвысоких давлений.

Мезопротерозойские фанерозойские алмазоносные породы. К U мезопротерозойским (и более молодым) алмазоносным породам относят те, чей возраст составляет менее 1.6 млрд лет. Этот временной период охватывает все значимые алмазоносные кимберлитовые и лампроитовые месторождения. Одними ИЗ наиболее ранних известных алмазоносных магматитов мезопротерозоя являются породы, обнаруженные на кратоне Мэн (Man, Западная Африка) [Зинчук и др., 2013]. Они представлены дайками, жилами кимберлитов, альнеитов (щелочные лампрофиры из мелилита, биотита, авгита, оливина), лампроитов, секущих вмещающие граниты и сланцы, мощностью до нескольких метров. Минимальная мощность – хлорит-гематитовые прожилки до 1 см. Их возраст оценивают в промежутке 1367-1429 млн лет [Wit Mike de, 2010; Зинчук и 2013]. Старейшее, но одно ИЗ самых известных кимберлитовое др., месторождение алмазов – трубка Премьер датируется ~1200 млн лет [Gurney et al., 2010]. Возраст алмазоносных кимберлитов Якутии и Архангельской области среднепалеозойский (330-440 млн лет) [Дэвис и др., 1980; Кинни и др., 1997; Пирсон и др., 1997; Харькив и др., 1997]. Самые молодые алмазоносные породы слагают лампроитовые трубки Австралии в районе Эллендлейл – 18 млн лет [Харькив и др., 1997]. По мнению Доусона, главная фаза кимберлитообразования приходится на меловой период [Доусон, 1983].

Метаморфические алмазоносные породы. Самыми древними, достоверно подтвержденными алмазоносными метаморфическими породами являются породы Кокчетавского массива. Считается, что метаморфизм высокого давления имел место 540-530 млн лет назад [Jagoutz et al., 1990; Hacker et al., 2003]. В работе [Gurney et al., 2010] отмечен также ряд метаморфических пород с алмазами от 510 до 120 млн лет.

Возраст алмазов

Возраст алмазов определяют при изучении минералов – включений в алмазе. Метод определения возраста алмазов базируется на следующих принципах: сульфидные и силикатные включения являются главными носителями радиоактивных изотопов в перидотитовых и эклогитовых алмазах – Os в сульфидах, Nd и Sr в гранатах и клинопироксенах; включения должны быть сингенетическими, то есть кристаллизоваться одновременно с алмазом хозяином; включения должны быть неизмененными со времени захвата алмазом-хозяином, то есть изолированными от внешней среды [Gurney et al., 2010].

Архейские алмазы

Перидотитовые алмазы. Самые древние алмазы – архейские гарцбургитовые алмазы – обнаружены на кратонах Каапвааль (Kaapvaal), Слэйв (Slave) и Сибирском. В 1984 г. Ричардсон с соавторами определил возраст алмазов из трубок Кимберли (85 млн лет) и Финш (120 млн лет) в 3.2-3.3 млрд лет [Richardson et al., 1984]. Позже, Пирсон в свой работе [Pearson et al., 1999] привел данные Re-Os изотопного анализа включений сульфидов в алмазах из трубки Удачная (370 млн лет), основываясь на которых, устанавливает возраст алмазов в 3.5-3.1 млрд лет для гарцбургитового алмаза. В работе [Westerlund et al., 2006] приводятся данные по возрасту алмазов из Слейвского кратона (кимберлит Panda, 53 млн лет) – 3.52+/-0.17 млрд лет.

Эклогитовые Исследования сульфидных алмазы. включений В эклогитах кимберлитовой трубки Удачная И сульфидных алмазоносных включений в алмазах из кимберлитовых трубок Каапваальского кратона, таких как Jwaneng, Orapa, De Beers Pool, Koffiefontein показали, что максимальный возраст древних эклогитовых алмазов составляет 2.9 млрд лет [Pearson et al., 1995; Shirey et al., 2004; Gurney et al., 2010].

22

Протерозойские алмазы

Перидотитовые алмазы. Протерозойские перидотитовые алмазы обнаружены в трубках Премьер и Венетиа (Venetia) Каапваальского кратона и трубки Удачная Сибирского кратона [Gurney et al., 2010]. Образцы трубки Премьер, представленные лерцолитовыми алмазами, имеют возраст 1.93 (+/-0.04млрд лет) [Richardson et al., 1993]. Исследованные перидотитовые алмазы из трубки Венетиа (Venetia) Каапваальского кратона показали максимальный возраст 2.3 млрд лет [Richardson et al., 2009], а алмазы из трубки Удачная имеют возраст 2.01+/-0.06 млрд лет [Richardson and Harris, 1997].

Эклогитовые алмазы. На Каапваальском кратоне в трубках Джаненг (Jwaneng), Орапа (Orapa), Коффиефонтейн (Koffiefontein), Финш (Finsch), Джагесфонтейн (Jagersfontein), Премьер (Premier), Венетиа (Venetia) эклогитовые алмазы представлены несколькими генерациями с возрастом от 1 до 2 млрд лет [Richardson et al., 1990, 1999; Smith et al., 1991; Richardson and Shirey, 2008; Gurney et al., 2010]. Интересно отметить, что в трубке Премьер обнаружена молодая генерация эклогитовых алмазов. Возраст этих алмазов оценивается ~1.2 млрд лет, в то время как возраст трубки около 1.18 млрд лет [Richardson, 1986; Burgess et al., 1989; Phillips et al., 1989], то есть с учетом возможных ошибок алмазов из кимберлитовой трубки определения возраста можно было предположить их одновременное образование. Дополнительные исследования минералов-геотермометров, обнаруженных в виде включений в алмазах, а также степени агрегации азота в алмазах, показали, что алмазы старше кимберлита на 25 млн лет и не являются примером образования алмаза в кимберлите [Navon, 1999]. Алмазы из кимберлита A154S (Diavik) кратона Слэйв (Slave), по данным изучения сульфидных включений, имеют возраст 1.8-2.2 млрд лет [Aulbach et al., Возраст эклогитовых алмазов трубки Аргайл (Австралия) определен в 20091. 1.58+/-0.06 млрд лет [Richardson, 1986].

Фанерозойские алмазы

Одни из самых относительно молодых алмазов обнаружены в кимберлитовой трубке Мир [Shimizu, Sobolev, 1995; Соболев, Ефимова, 1998]. Их возраст оценен в 360 млн лет, то есть эти алмазы образовались незадолго до извержения кимберлитовой магмы. Палеозойский возраст определен и для алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы [Афанасьев и др., 2009].

1.1.3. Взаимоотношение по времени образования кимберлитов и алмазов

В настоящее время хорошо известно, что основными магматическими алмазоносными породами являются кимберлиты, лампроиты и лампрофиры, причем на долю кимберлитов приходится основное экономическое значение при добыче алмаза, именно извергающейся кимберлитовой и лампроитовой магмой алмаз доставлялся с огромных глубин (порядка 150-250 км) к земной поверхности [Сарсадских, Ровша, 1960; Haggerty, 1999; Gurney et al., 2010]. Также к настоящему времени уже устоялась точка зрения, что большинство алмазов из кимберлитов являются ксеногенными по отношению к вмещающей породе и образовались в мантии [Соболев, 1974;1983]. О ксеногенности алмаза по отношению к кимберлитовому расплаву свидетельствует разница в возрасте алмазов из кимберлитов и собственно кимберлитов. В табл.1.1 приведен пример возрастов некоторых алмазных кимберлитовых месторождений и возраста Включения минералов в алмазе часто показывают возраст намного алмазов. более древний, чем возраст вмещающих алмаз кимберлитов [Boyd, Gurney, 1986; Richardson, 1986; Gurney et al., 2010].

Ксенолиты мантийных пород, обнаруженные исследователями в кимберлите (в том числе и алмазоносные ксенолиты), при изучении показывают

значительно более древний возраст, чем вмещающий их кимберлит [Гюнтер, Ягоутц, 1997; Пирсон и др., 1997; Snyder et al., 1999].

Таблица 1.1

Возраст кимберлитовых (лампроитовых) месторождений и алмаза в них

	-	-	-	
Кимберлитовая	Возраст	Возраст	Возраст	Литературный
(лампроитовая)	гарцбургитовых	лерцолитовых	ЭКЛОГИТОВЫХ	источник
трубка взрыва и	алмазов	алмазов	алмазов	
её возраст	(Р-тип)	(Р-тип)	(Е-тип)	
Премьер		~2.0 млрд лет	~2.0;~1.2	[Richardson et
1180+/-30 млн			млрд лет	al., 1986;1993;
пет				Richardson,
JICI				and
				Shirey,2008]
Финш	~3.3-3.2 млрд		1.58+/- млрд	[Richardson et
118+/-3 млн лет	лет		лет	al., 1984; 1990;
				Smith, et al.,
				1991]
N 7	2521	20 /04	0.01 / 0.05	
Удачная	~3.5-3.1 млрд	2.9+/-0.4 млрд	~2.01+/-0.06	[Pearson et al.,
361+/-6 млн лет	лет	лет	млрд лет	1995; 1999;
				Richardson and
				Harris, 1997]
Аргайл			1.58+/-0.06	[Richardson.
				100C D'1
11/8+/-4/МЛН			млрд лет	1986; Plageon
				et al., 1989]

1.1.4. Гипотезы образования алмаза

Проблема генезиса алмаза, несмотря на огромное количество накопленной информации, окончательно не решена; остается много вопросов, связанных со средой образования, окислительно-восстановительным режимом, физикохимическими процессами, сопровождавшими рост и вынос к поверхности Земли алмазов. По мере накопления знания о Земле эволюционировали и гипотезы генезиса.

Открытие коренных алмазоносных пород – кимберлитовых трубок в Южной Африке, а также обнаружение в кимберлитах ксенолитов углистых сланцев и углей дало рождение одной из первых гипотез генезиса алмаза – гипотезе Люиса [Соболев, 1960]. Исходя из этого научного предположения, кимберлитовый расплав вступал во взаимодействие с ксенолитами углей с последующим образованием алмазов. Однако достоверно связи между этими породами и алмазоносностью обнаружено не было, и гипотеза была отвергнута.

Первые предположения генезиса алмазов на глубине с последующим захватом и транспортировкой к земной поверхности кимберлитовым расплавом появились после обнаружения и описания Т.Г. Боннеем ксенолита эклогита с видимыми кристаллами алмаза [Соболев,1960]. Дальнейшее развитие этого направления послужило формированию ряда гипотез, объединенных представлением о транспортной функции кимберлитового расплава, при этом среда кристаллизации могла различаться.

Другим направлением развития моделей генезиса алмаза послужила гипотеза образования алмазов в кимберлитовой ультраосновной магме как на глубине, так и во время извержения к земной поверхности.

Задолго до открытия каталитического действия переходных металлов (железа, никеля и др.) на углерод при синтезе алмаза и до первых удачных экспериментальных работ по синтезу и росту алмаза интересную гипотезу

1897 Γ. B. Крукс, образование высказал в связавший алмаза С углеродсодержащими расплавленными массами железа, находящимися В глубинных зонах Земли [Орлов, 1984].

Развитие вышеприведенных гипотез позволило сформировать новые модели и теоретические построения, объясняющие образования алмазов. Более подробно они обсуждаются в обзорных работах [Соболев, 1960; Галимов, 1973; Орлов, 1984 и др.].

Органогенное происхождение алмазов было предложено В. Г. Васильевым и его коллегами [Васильев и др., 1961; 1968]. Согласно этой гипотезе, образование алмазов происходило за счет органических углеводородов, попадающих в магму из осадочных пород.

Декомпрессионная модель образования алмаза в кимберлитовых магмах основывается на гипотезе декомпрессионного магмообразования в верхней мантии. Формирование расплавов, согласно данной гипотезе, происходит в ходе подъема блока пород верхней мантии за счет собственного теплосодержания при подтоке летучих [Кадик, Френкель, 1982]. Выдвинуто предположение, что кимберлитовый ультраосновной расплав формировался В результате затронутых полигенезом кимберлитовых субстратов переплавления В присутствии флюидной фазы при выжимании их по зонам тектонических разломов [Шкодзинский, 1985;1995]. Исходя из этой гипотезы, алмаз образовывался ранних этапах декомпрессионно-диссипативного на формирования кимберлитовых магм в результате восстановления СО₂ и СО метаном и водородом.

Кавитационная гипотеза предлагает образование алмаза в кимберлитовом расплаве при быстром продвижении магмы в кимберлитовых трубках [Галимов, 1973].

27

Генезис алмаза при умеренных Р-Т параметрах в кимберлитовых трубках открытой химического синтеза В каталитической системе В результате предположили А.П. Руденко и И.И. Кулакова [Руденко, Кулакова, 1985]. Исходя из этой гипотезы, образование алмаза идет по следующим стадиям: образование зародышей алмаза; возникновение вокруг них минеральной оболочки, содержащей ионы металлов-катализаторов (Fe, Ni, Mn и др); наращивание алмазного вещества на зародыш в условиях ориентированного притока СО, Н₂ и других простейших молекул и отток CO_2 и H_2O (продукты реакции). Температура в условиях синтеза при оптимальном уровне окислительно-восстановительного потенциала не должна превышать 900°С, давление выше атмосферного, но не обязательно высокое. Есть мнение, что по такому механизму образовывались кокчетавские алмазы [Lavrova et al., 1995].

гипотеза метастабильнго роста Оригинальная природного алмаза H. C. Никольским [Никольский, 1981]. предложена Автор предлагает рассматривать несколько стадий в образовании алмазов: алмазы ранней генерации (зародыши) формировались на больших глубинах, в поле стабильности алмаза; во время подъема магмы к поверхности создавались условия для метастабильной кристаллизации алмазов при высокой температуре и низком давлении; поздний, наиболее продуктивный этап алмазообразования приурочен К автометасоматической формирования кимберлитов. Алмазы стадии образовывались в зонах трещинноватости магматических, реже – вмещающих пород, при 600-800°С и давлении менее 100 бар из флюидной фазы, в составе которой водород преобладал над метаном, а из других газов в существенном количестве присутствовали азот и вода. Авторы другой работы [Garanin, Posukhova, 1995] выделили аналогичные стадии при рассмотрении генезиса архангельских алмазов.

А. М. Портнов выдвинул гипотезу происхождения алмаза в результате эволюции мантийного флюидного диапиризма, сопровождающегося

28

самоокислением (горением) гидридного флюида при его подъеме и падении давления [Портнов, 1984]. Согласно этой работе, алмаз образуется в результате окислительно-восстановительных реакций при физико-химических превращениях гидридно-углеродистого флюида в верхних горизонтах Земной коры.

Генезис алмаза в результате метасоматоза при пневматолитовой или даже гидротермальной деятельности в кимберлите на постмагматическом этапе рассмотрен А. И. Боткуновым [Боткунов, 1964]. Образованию алмаза в результате метасоматоза также посвящены работы [Boyd et al., 1994; Solovjeva et al., 1995].

Г. П. Буланова с соавторами [Буланова и др., 1990; 1993] полагают, что сульфидный расплав выполнял роль катализатора процесса образования алмаза, сами алмазы кристаллизовались в гетерогенных силикатно-сульфидных расплавах. На значимую роль сульфидного расплава в генезисе алмазов указывает высокое содержание в природных алмазах включений сульфидов.

В отличие от большинства исследователей, считающих, что природные алмазы кристаллизовались из силикатных расплавов, С. К. Симаков предполагает, что образование первичных зародышей алмазов происходило из расплава, содержащего жидкое железо [Симаков, 1988]. В дальнейшем автор допускает возможность дорастания кристаллов алмаза из флюидной фазы. Интересно отметить, что подобных взглядов об участии металлических расплавов в генезисе алмаза придерживаются лишь единичные исследователи.

Сложность и многостадийность процесса алмазообразования подтверждается наличием различных генераций, вариацией размеров и свойств кристаллов в пределах одной кимберлитовой трубки, зональностью и сложным внутренним строением кристаллов природных алмазов [Орлов, 1984], что дает основание предполагать возможности реализации в природе различных механизмов образования алмазов - полигенеза природных алмазов [Каминский, 1981; Слодкевич, 1982].

Гипотезу образование алмазов в древнее время на границе литосфераастеносфера (в зоне контрастных термических и fo₂ режимов, нарушавших равновесие в системе С-О-Н), где происходило газовыделение с образованием элементарного углерода, предложил С. Хаггерти [Haggerty, 1986]. В настоящее время данная точка зрения является одной из наиболее устоявшихся, она предполагает образование алмаза в результате реакций метасоматоза [Haggerty, 1999; Stachel et al., 2005; Thomassot et al., 2009; Shirey et al., 2013]. Согласно этой теории, источником углерода являлись флюиды состава С-H-O-N-S. В природных магмах и флюидах носителями углерода являются либо окисленные (CO₂, CO, карбонаты) либо восстановленные флюиды (главным образом метан и другие углеводороды) [Рябчиков, Когарко, 2010]. Преобразование углерода из флюидной формы в кристаллическую форму элементарного углерода (графит или алмаз) в эндогенных процессах может происходить либо за счет восстановления CO₂ или карбонатных форм, либо за счет частичного окисления углеводородов. Описать данные преобразования можно упрощенными реакциями:

 $CO_2 \rightarrow C+O_2(1)$,

$$CH_4+O_2 \rightarrow C+2H_2O(2)$$
.

В реакции (1) идет восстановление более окисленного флюида с образованием свободного (2)углерода. Реакция описывает окисление восстановленного флюида также с образованием свободного углерода. В работе [Palot et al., 2013] по результатам исследований алмазов с включениями сульфидов (кимберлитовая трубка Финш (Finsch) HOAP) выдвигается предположение о возможности роста кристаллов как из окисленного, так и восстановленного флюида. Причем изменение окислительно-восстановительного режима происходит на протяжении роста одного кристалла [Palot et al., 2013]. В

гипотезе метасоматического образования алмаза важную роль отводят и сульфидам. По мнению [Gunn, Luth, 2006], сульфидный расплав растворяет в себе избыточный кислород, образующийся в продуктах реакции (3):

$$MgCO_3+MgSiO_3 \rightarrow Mg_2SiO_4+C+O_2(3).$$

С другой стороны, по мнению [Palyanov et al., 2007], сульфиды восстанавливают карбонатный компонент до образования свободного углерода (реакция (4)):

$$2FeS+CO_2 \rightarrow 2FeO+S_2+C$$
 (4).

Авторы утверждают, что участие сульфидных расплавов необходимо для алмазообразования, чем и объясняется широкое распространение их включений в алмазах.

Многообразие различных гипотез генезиса алмаза, подчас достаточно противоречивых, свидетельствует о сложной и неоднозначной задаче создания корректной теории генезиса алмаза. Остается еще много вопросов, разрешить которые возможно методом экспериментального моделирования генезиса алмаза.

1.2. Экспериментальные исследования синтеза и роста алмазов (моделирование природных условий) в различных системах при высоких P-T параметрах

Разработка новых гипотез невозможна без экспериментального моделирования природных процессов, экспериментальной апробации основных аспектов теорий, разрешения спорных вопросов и получения неопровержимых доказательств. Решение такой сложной проблемы как генезис алмаза требует не только накопления многочисленных знаний и наблюдений о природных объектах, но и комплексного экспериментального моделирования природных процессов в

условиях, приближенных к естественным в недрах Земли. Одним из основных вопросов в проблеме генезиса алмазов является определение химического и фазового состава материнских алмазообразующих сред, P-T- $\int o_2$ параметров кристаллизации алмаза. Реконструкция алмазогенерирующей среды базируется на исследовании первичных (протогенетических и сингенетических) включений в кристаллах алмаза. К таким, наряду с главными силикатными и оксидными минералами ультраосновных и эклогитовых парагенезисов [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Harris, 1992], относятся многочисленные сульфидные [Sharp, 1966; Harris, Gurney, 1979; Ефимова и др., 1983; Harris, 1992; Буланова и др., 1990; 1993; Richardson, et al., 2004], карбонатные [Bulanova, 1995;Wang et al., 1996; Sobolev et al., 1997], флюидные [Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Томиленко и д р., 1997; 2001; Izraeli et al., 2001] включения.

В исследованиях, направленных на моделирование природных процессов алмазообразования при высоких Р-Т параметрах, в качестве алмазогенерирующих сред обычно используют как модельные составы, так и составы, приготовленные из природных объектов.

1.2.1. Синтез и рост алмазов в карбонатных, флюидных, силикатных, сульфидных системах при высоких P-T параметрах

Система карбонат-С

Первые экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в карбонатах при высоких Р-Т параметрах были выполнены коллективом [Akaishi et al., 1990а]. В работе использовали CaCO₃, Na₂CO₃, SrCO₃, перемешанные с графитом. Параметры экспериментов Р– 7.7 ГПа, Т–2150 °С, выдержка 20 мин. При данных параметрах экспериментов во всех карбонатах были получены синтетические алмазы. В системе CaCO₃-C были также проведены опыты при температурах 2000 и 1800°C. В результате при 2000°C половина исходного

графита перешла в алмаз, а при 1800°С синтеза не отмечено. Позже этим же коллективом проведены исследования синтеза алмаза в системе MgCO₃-C [Akaishi et al., 1996]. Эксперименты были проведены при давлении 7,7 ГПа и температурах 1800-2450°С продолжительностью до 30 мин. Была установлена температурная граница синтеза алмаза в данном карбонате: от 2000°С и выше. Другие данные о росте алмаза в системе CaCO₃-С приведены в работе [Хохряков и др., 2003]. В результате экспериментов при 7 ГПа, и 1700–1750°С получены спонтанные кристаллы алмаза только в опытах с выдержкой более 15 ч. На гранях затравок наросли слои алмаза. Исследователи утверждают, что устойчивыми формами роста при данных параметрах являются грани тетрагон-триоктаэдров, при этом габитусное развитие приобретают только грани {322}. Грани {100} и {111} являются неустойчивыми и исчезают в процессе роста. Кристаллизация в CaCO₃-C системе характеризуется интенсивным двойникованием С образованием сложных двойников.

В карбонатных системах CaCO₃-C, MgCO₃- C, (MgCO₃ (60 mol%) + CaCO₃ (40 mol%))-С были получены минимальные температуры для спонтанной нуклеации алмазов [Sato et al., 1999]. Эксперименты проводили при постоянном давлении 7.7 ГПа, в температурном в диапазоне 1600-2000°С. Было установлено, что при постоянном давлении температура нуклеации алмазов снижается в зависимости от продолжительности экспериментов: при продолжительности опытов 1 ч в системах CaCO₃-C, (MgCO₃ (60 мол.%) + CaCO₃ (40 мол.%))-С минимальная Т нуклеации составила 1900 °С , а в системе MgCO₃-C, 2000°С. С увеличением продолжительности опытов установлено снижение температуры. Так для CaCO₃ -C, 1800 °С при 6 ч, (MgCO₃ (60 мол.%) + CaCO₃ (40 мол.%)) - С минимальная Т нуклеации составила 1700 °С при 11 ч и в случае MgCO₃ – C, T-2000°С осталась прежней. Подобные результаты опубликованы в работе [Пальянов и др., 1998]. Опыты проводились в системах CaCO₃-C, MgCO₃-C, и CaMg(CO₃)₂-C при 7 ГПа, 1700–1750°С, длительностью 1.5-18.5 ч, синтез алмаза

происходил при минимальных выдержках 4 ч в CaMg(CO₃)₂, 15 ч в CaCO₃ и 18 ч в MgCO₃; во всех экспериментах с выдержкой более 1.5 ч отмечен нарост слоев алмаза на затравку. В CaMg(CO₃)₂ образуются октаэдрические кристаллы алмаза, а в других карбонатах морфология определялась гранями серии тригонтриоктаэдров и тетрагонтриоктаэдров с подчиненной ролью октаэдра и куба.

Комплексные исследования по кристаллизации алмазов в щелочных карбонатах были выполнены коллективом Ю. А. Литвина [Литвин и др., 1997; 1998а;1998b;1999]. В качестве растворителей-катализаторов использовали следующие составы: $K_2Mg(CO_3)_2$, $Na_2Mg(CO_3)_2$, $K_2Ca(CO_3)_2$, $Na_2Ca(CO_3)_2$ и их смеси, параметры экспериментов находились в диапазоне 8–11 ГПа и 1680–1800°С.

Система K₂Mg(CO₃)₂ -C [Литвин и др., 1997]. В экспериментах при 9–11 ГПа и 1700°С со временем выдержки 10 мин были получены гладкогранные прозрачные бесцветные и желтоватые монокристаллы алмаза октаэдрического габитуса (октаэдры и кубоктаэдры) размером до 0.1 мм. При 8–9 ГПа и Т–1700°С и времени выдержки 5 мин из исходного поликристаллического графита шло формирование пластинчатых черных монокристаллов графита размером до 0.2 MM.

Система Na₂Mg(CO₃)₂-K₂Mg(CO₃)₂-С [Литвин и др., 1998а; Литвин и др., В экспериментах при 8-10 ГПа. 1700-1800°С 199861 спонтанный алмаз кристаллизовался в виде монокристаллов октаэдрического габитуса размером 100-150 мкм. Основные габитусные формы полученных кристаллов – двойники, поликристаллические сростки и скелетные кристаллы (в зависимости от степени пересыщения карбонатного расплава-расплава углерода к алмазу). В экспериментах, в которых был установлен затравочный кристалл алмаза, отмечен нарост на затравку. Обнаружен эффект зарастания октаэдрических и кубических

граней затравочных кристаллов слоями октаэдрической ориентировки, при этом октаэдрческие грани были гладкими, а кубические – шероховатыми.

Система K₂Ca(CO₃)₂ -Na₂Ca(CO₃)₂-С [Литвин и др., 1999]. В экспериментах с данными составами получены сходные результаты: в системе К₂Ca(CO₃)₂-C, 9.5 ГПа и 1750°С спонтанная кристаллизация алмаза развивается во всем объеме карбонатного расплава. Полученные кристаллы – в основном полногранные, прозрачные, бесцветные монокристаллы октаэдрического габитуса; часть из них сдвойниковано по шпинелевому закону. В системе Na₂Ca(CO₃)₂-C, 8.5–9.5 ГПа и 1680–1800°C отмечена кристаллизация алмаза во всем объеме также карбонатного расплава. Полученные кристаллы – в основном полногранные, прозрачные, бесцветные монокристаллы октаэдрического габитуса; есть шпинелевые двойники.

Во всех системах, указанных выше, были получены спонтанные кристаллы алмаза октаэдрического габитуса, двойники по шпинелевому закону, поликристаллические сростки и скелетные кристаллы. В работе [Литвин и др., 1998б] проведено исследование по росту алмаза на затравку. Минимальные P-T параметры отмечены в системе Na₂Ca(CO₃)₂-C: (8.5–9.5 ГПа и 1680–1800°C).

Эксперименты с щелочными карбонатами были выполнены также коллективом Ю.Н. Пальянова [Pal`yanov et al., 1999]. В качестве катализаторарастворителя были выбраны Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃ и Cs₂CO₃. Эксперименты проводили при давлении 7 ГПа и температурах 1700–1750 °C, продолжительность экспериментов составила от 10 мин до 18.5 ч. Во всех используемых щелочных карбонатах получены спонтанные кристаллы алмаза и нарост на алмазную затравку. Установлено, что каталитическая активность уменьшается в ряду Li₂CO₃,>> Na₂CO₃,> K₂CO₃ > Cs₂CO₃. Отмечено изменение габитуса кристаллов алмаза при изменении состава катализатора-растворителя: кристаллы в системе Li₂CO₃-C огранены гранями $\{111\}$, $\{100\}$ и $\{hhk\}$; Na₂CO₃ – октаэдры и

кубоктаэдры; K₂CO₃ – грани октаэдра со слабым развитием граней куба; Cs₂CO₃ – кристаллы имеют только октаэдрические грани.

Отметим работу [Sun et al., 2000], в которой в качестве катализатора был выбран Ag₂CO₃. Выбор данного карбоната обусловлен тем, что уже при 220°С и атмосферном давлении он легко распадается на Ag, CO₂, O₂; кроме того, при НРНТ условиях эксперимента новообразованный кислород реагирует с графитом, образуя СО₂. Эксперименты проводили при давлении 7.7 ГПа и температурах 1500-2000°С, продолжительность опытов составила от 0.5 до 27 ч. Было установлено, что при постоянном давлении при снижении температуры с 2000 до 1500°С возрастает время, необходимое для образования алмаза: в экспериментах при 2000°С образование алмазов в данной системе отмечено уже через 30 мин, а при температурах 1600 и 1500°С потребовалось 12 и 17 ч соответственно. Авторы полагают, что формирование алмаза происходило во флюиде, образованном при разложении Ag_2CO_3 на Ag_2O и CO_2 . Проведенные эксперименты при тех же параметрах, но с заменой Ag_2CO_3 на Ag_2O и Ag дали следующие результаты: в образовывался алмаз, а в металлическом серебре нет. На основании Ag_2O вышеизложенного авторы делают вывод, что СО₂ является катализатором для реакции перехода графита в алмаз.

Кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-углеродных средах ($K_2CO_3 - 27.21$, $Na_2CO_3 - 2.89$, $CaCO_3 - 26.91$, $FeCO_3 - 25.63$, $MgCO_3$ -17.35 мас. %) при 5.5–8.5 ГПа и 1200–2000°С продолжительностью до 260 мин рассмотрена в работе [Спивак и др., 2006].

Таким образом, синтез и рост алмаза в системах карбонат-углерод был реализован экспериментально, определены необходимые Р-Т параметры (минимальное давление 7 ГПа; температура синтеза снижается с увеличением продолжительности эксперимента).
Система флюид-С

Экспериментальные исследования синтеза алмазной фазы проводились в углеродсодержащем флюиде, основными компонентами которого являлись С, О, H; этом соотношение компонентов при могло сильно варьировать. В экспериментах обычно использовали реактивы, при параметрах экспериментов разлагающиеся на воду, углекислый газ метан и т.д. Такими веществами являются щавелевая кислота [Akaishi, Yamaoka, 2000; Kumar et al., 2000; 2001; Пальянов и др., 2000; Akaishi et al., 2000; Sokol et al., 2001а], смесь стеариновой и щавелевой кислоты [Akaishi et al., 2001], глюкоза [Yamaoka et al., 2002а], оксалат серебра, вода, антрацен [Пальянов и др., 2000; Sokol et al., 2001а]. В работе [Yamaoka et al., 2002b] исследовалась возможность кристаллизации алмаза СО₂, полученного при окислении порошка графита кислородом, ИЗ выделяющимся из PtO₂.

Впервые успешное получение нароста синтетического алмаза на затравочный кристалл алмаза в системе H₂O-C было получено при 7.7 ГПа и 2000 - 2200°С [Yamaoka et al., 1992]. Большинство исследований проведено при давлении 7.7 ГПа и температурах 1300-2000°С [Hong et al., 1999; Akaishi, Yamaoka, 2000; Kumar et al., 2000;2001; Akashi et al., 2000; 2001; Yamaoka et al., 2002a; 2002b]. В работах [Пальянов и др., 2000; Sokol et al., 2001a] приводятся данные об успешном получении спонтанных кристаллов алмаза при давлениях 5.7 ГПа при длительности экспериментов более 130 ч. Основная закономерность алмазообразования во флюиде – это длительность индукционного периода, который возрастает по мере снижения температуры в интервале от 2000 до 1400°С. Влияние компонентного состава флюида на его алмазогенерирущие свойства при Р-Т параметрах в интервале 5.7–7.7 ГПа и 1200 – 1600 °С, согласно работе [Пальянов и др., 2005], имеет следующую зависимость: H₂O-CO₂-C > CH₄-H₂O-C CH_4 - H_2 -C. Было выдвинуто предположение, >> что наиболее благоприятной средой для кристаллизации алмаза в области «умеренных» температур является водно-углекислый флюид.

Система карбонат-флюид-С

Результаты исследования синтеза алмаза в доломит-углеродной и доломит-флюидно-углеродной системах опубликованы в работе [Sokol et al., 2001b]. Минимальные параметры алмазообразования установлены в следующих системах: доломит-графит (нарост на затравку при 7 ГПа, 1700°С, 2 ч, для нуклеации пришлось увеличить время до 4 ч); доломит-графит-H₂O (5.7 ГПа, 1420°С, 42 ч); доломит-графит-H₂C₂O₄* 2H₂O (5.7 ГПа, 1300°С, 42 ч, только нарост на затравку); доломит-графит-H₂C₂O₄* (5.7 ГПа, 1300°С, 42 ч, только нарост на затравку).

В системах с использованием щелочных карбонатов Na₂CO₃, K₂CO₃ с H₂O -CO₂ флюидом минимальные параметры синтеза и роста алмаза составили 5.7 ГПа и 1150°С, при этом продолжительность экспериментов 120 ч [Pal`yanov et al., 2002а]. Отмечено, что спонтанной нуклеации алмаза предшествует длительный инкубационный период, резко возрастающий при снижении температуры. Кристаллы алмаза, независимо от P-T параметров в изученном диапазоне условий кристаллизуются в форме октаэдров.

Эксперименты по синтезу алмаза в CaCO₃ в присутствии флюида C-H-O и H₂ при 7.7 ГПа и 1500°C и продолжительностью до 48 ч рассмотрены в работе [Yamaoka et al., 2002c]. Для получения водородного флюида использовали двухампульную методику: стеариновую кислоту в герметично заваренной ампуле помещали в большую ампулу с кальцитом. Кислота разлагалась и водород, проходя сквозь стенки платиновой ампулы, вступал в реакцию с карбонатом. В результате опытов были получены кристаллы алмаза от первых микрон до десятков микрон – острореберные, октаэдрического габитуса.

Системы силикат-С и силикат-флюид-С

Исследования многокомпонентной силикатной системы Na₂O-K₂O-MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂-C при 8.5 ГПа и 1590–1840 °C и выдержке 10–30 мин, выполнены коллективом Ю. А. Литвина [Литвин, 2009]. В результате проведенной экспериментальной работы подтверждена высокая алмазообразующая эффективность системы Na₂SiO₃-C при данных параметрах. Раннее синтез алмаза в данном щелочном стекле при 7.7.ГПА и 1800–2000 °C был описан в работе [Akaishi, 1996]. Высокую алмазообразующую эффективность показала система CaSiO₃-C. Расплавы K₂SiO₃, нефелина (NaAlSiO₄), жадеита (NaAlSi₂O₆), альбита (NaAlSi₃O₈) отнесены к малоэффективным алмазообразующим средам.

Эксперименты в системах CaMgSi₂O₆-H₂O-CO₂-C, NaAlSi₂O₆-H₂O-CO₂-C выполнены при 7 ГПа и 1700–1750°С длительностью 4 ч [Сокол и др., 1999]. В системе $CaMgSi_2O_6-H_2O-CO_2-C$ образовался нарост на гранях затравочного кристалла. В системе NaAlSi₂O₆-H₂O-CO₂-С наблюдалось большое количество поликристаллического спонтанного алмаза, также зафиксирован нарост на полученные В затравку. Кристаллы алмаза, данных системах. имеют полицентрическое строение граней и ступенчатые поверхности, близкие к {111}. Этим же коллективом выполнено моделирование алмазообразования в системах SiO₂ -H₂O-C и Mg₂SiO₄-H₂O-C при 7.5 ГПа и 1600 °C продолжительностью 15 и 40 ч [Sokol, Pal`yanov, 2004]. Установлено, что наиболее благоприятным для алмазообразования в системе силикат-H₂O-CO₂-С является флюид, содержащий в растворенном виде незначительное количество силикатов, с увеличением концентрации силикатов в системе способность перехода графита в алмаз резко снижается [Пальянов, и др., 2005].

Системы S-С и сульфид- С

Первые эксперименты с синтезом алмаза в системе S-C при высоких давлениях и температурах были поставлены относительно недавно [Sato, Katsura, 2001]. В результате спонтанной нуклеации из графита были получены

кубоктаэдрические кристаллы алмаза, эксперименты проводились при 1600-1800°С и 8–8,5 ГПа, время проведения 1 час. В работе [Pal'yanov et al., 2001] приведены данные по успешному синтезу алмаза в S-C системе при 7ГПа и 1750– 1850°С продолжительностью 7 ч. Были синтезированы кристаллы алмаза кубооктаэдрического габитуса.

Одно из первых исследований по синтезу и росту алмаза в сульфидах провел Р. Венторф [Wentorf, 1974]. Исследуя взаимодействие углерода с разными веществами, в том числе и с сульфидами, такими как Cu₂S, ZnS, FeS при 6 ГПа и 1400 –1600 °C, автор работы зафиксировал кристаллизацию графита. В работе [Чепуров и др., 1985а] рассмотрено взаимодействие сульфидного расплава с алмазом и графитом при высоком давлении. В экспериментах (3 до 5 ГПа и 1000-1700°С, продолжительность до 5 ч) в шихту из железа и троилита вводили графит, природные алмазы. Установлено, что сера в металлическом расплаве снижает его активность к растворению графита и алмаза. Так при 43 ат.% серы в расплаве графит и алмаз за время опыта не изменялись. Позднее было изучено взаимодействие алмаза и графита с сульфидным расплавом при Р – 3–5.5 ГПа и Т- 1000-1700°С [Чепуров, 1988]. Установлено, что в доэвтектической области (серы менее 35 ат.%) происходило растворение и перекристаллизация алмаза и графита. В заэвтектической области наблюдалось медленное растворение алмаза и графита. В последующем изучалось образование алмаза в системе Fe-Ni-S-C [Чепуров и др., 1994а]. Было установлено, что синтез алмаза происходил только в сульфидно-металлической системе доэвтектического состава (Ni_{0.55} Fe_{0.28} S_{0.15}) при Р-5.5 ГПа и Т-1350°С.

В работе [Литвин и др., 2002] приводятся данные о синтезе алмаза при давлениях 6–8 ГПа в расплавах халькопирита, пирротина, пентландита.

Дальнейшие исследования синтеза и роста алмаза в системах сульфид-С дают противоположные данные, так в работах А. В. Шушкановой и Ю. А. Литвина [Шушканова, Литвин, 2005а] описано образование поликристаллов алмаза в пирротин-углеродном расплаве при 6.7 ГПа и 1660°С, при выдержке 4 мин. В поликристаллическом срастании участвовали скелетные октаэдрические кристаллы алмаза и их шпинелевые двойники. С другой стороны, Ю. Н. Пальянов с соавторами, опираясь на собственные исследования [Пальянов и др., 2005], утверждает (на примере системы пентландит-углерод), что до 7 ГПа из сульфидуглеродной фазы кристаллизуется только графит, а спонтанная нуклеация алмаза на границе раздела сульфидный расплав-графит установлена лишь при давлении 7.5 ГПа в интервале температур 1600-1800 °С. В системе Ni-Fe-S-C авторы [Пальянов и др., 2005] предлагают рассматривать активность расплавов в плане способности к алмазообразованию следующим образом: металл>>сера > сульфид. Позднее опубликованы данные [Шушканова, Литвин, 2008], свидетельствующие о более низких параметрах синтеза и нароста алмаза на затравку. Так, в работе [Шушканова, Литвин, 2008] минимальные параметры спонтанной нуклеации в пирротин-углеродном расплаве составили 6.2 ГПа и 1600 °C, нарост на затравку происходил при 6.1 ГПа и 1455°С, а одновременная спонтанная нуклеация и нарост на затравку при 6.3 ГПа и 1505°С. По-видимому, вопрос о минимальных параметрах синтеза и роста алмаза в сульфидном расплаве остается до сих пор открытым.

Система силикат-карбонат-С

Первые успешные эксперименты по спонтанной нуклеации и росту алмазов в силикат-карбонатной системе опубликованы в работе М. Аримы с соавторами [Arima et al., 1993; Arima, Inoue, 1995]. Использовался кимберлит из Весселтонской кимберлитовой трубки (Южная Африка). Нуклеация и рост алмазов наблюдались при 1800–2200°С и 7–7.7 ГПа. Выращенные кристаллы размером 100 мкм с хорошо развитыми гранями октаэдра в редких случаях имеют небольшие грани куба, уплощенные октаэдрические двойники,

В последующие годы было опубликовано много работ, посвященных синтезу и росту алмаза в силикат-карбонатных расплавах, при этом

использовали как модельные составы, так и составы приготовленные из природных объектов. Ниже кратко рассмотрим некоторые работы с указанными в них составами, параметрами экспериментов и результатами.

[Борздов и др., 1999]: Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и крабонат-силикатных расплавах. В системах K₂CO₃+SiO₂+/-Al₂O₃+/-MgO+C при 7.0 ГПа, 1700–1750°C и продолжительности экспериментов от 1 до 17.5 ч, обнаружены спонтанные алмазы и нарост на алмазную затравку.

[Литвин, Жариков, 2000]: Кристаллизация алмаза в карбонат-силикатных расплавах. Стартовые вещества готовили из химических реактивов: карбонатов K, Na, Ca, Mg, сидерита FeCO₃, с примесями MgCO₃ (0.7мас.%), MnCO₃ (4.5мас.%), SiO₂ (аморфный), TiO₂, Al₂O₃, K₄P₂O₇, NaCl. Составы отбирались по усредненным флюидным включениям из природных волокнистых алмазов кимберлитовой трубки Жуанен (Ботсвана). Искусственные составы перемешивались с графитом в пропорции 1:1. Условия экспериментов 5.0-7.0 ГПа, 1200-1570°С. Выдержка от 5 до 120 мин. Авторы отмечают, что все исследуемые многокомпонентные карбонатно-силикатные расплавы оказались высокоэффективными алмазообразующими средами. Алмазы кристаллизовались в виде плоскогранных октаэдров, часто двойниковались по шпинелевому закону. Минимальные параметры спонтанной нуклеации 5.5 ГПа и 1250°С. При 5 ГПа и 1240°С отмечено нарастание алмаза на алмазную затравку.

[Литвин и др., 2001]: Кристаллизация алмаза в расплавах алмазоносных карбонатитов Чагатая (Узбекистан). Растворитель углерода – природный карбонатит (содержание SiO₂ варьирует в пределах 11.6-29.7 мас.%). Параметры экспериментов: 7 ГПа, 1450–1550°С выдержка 10–40 мин. Графит смешивали в соотношении 1:1 с кабонатитом. В ампуле был затравочный кристалл синтетического алмаза. Алмазы кристаллизовались в виде октаэдрических монокристаллов, шпинелевых двойников и их сростков.

[Шацкий и др., 2002]: Эксперименты по синтезу и росту алмазов проведены в системах K_2CO_3 -С, K_2CO_3 -SiO_2-С, K_2CO_3 -Mg_2SiO_4-С, при 6.3 ГПа, и 1650°С длительностью 40 ч. В систему вводили затравочные кристаллы синтетического алмаза. Получены следующие результаты: в системе K_2CO_3 -С – нарост на затравку, спонтанная кристаллизация, K_2CO_3 -SiO_2-С – спонтанная нуклеация происходит до 25 мас. % содержания SiO_2 в системе, а рост на затравку до 75%; в системе K_2CO_3 -Mg_2SiO_4-С нуклеация при 0-5% Mg_2SiO_4, а рост на затравку 0-90 мас.%.

[Pal'yanov et al., 2002b]: Эксперименты по кристаллизации алмаза в системе со следующим составом исходной шихты: смеси MgCO₃+SiO₂, MgCO₃+SiO₂+ Na₂CO₃, в платиновой ампуле. Под ампулой установлена таблетка гидрида титана (TiH_{1.9}). При P-T параметрах опытов водород, образовывающийся при разложении гидрида титана, проник сквозь стенки платиновой ампулы, что позволило контролировать окислительно-восстановительную обстановку внутри ампулы. Минимальные параметры, при которых алмаз рос на затравку, наблюдались в системе MgCO₃+SiO₂ при 6 ГПа, 1400°C и продолжительности 42 ч, синтез алмаза происходил при том же давлении, но при 1450°C и и 1420°C и 14400°C и 1450°C и 14400°C и 144

[Литвин, Спивак, 2003]: Опыты по быстрому росту поликристаллических кристаллов алмаза проводили при 7.5–8.5 ГПа, 1500–2000°С и выдержке 40-50 мин. Использовали следующие составы: многокомпонентную карбонатную смесь с модельным для флюидсодержащих включений в алмазах Ботсваны карбонатитовым составом [Литвин, Жариков, 1999], карбонат-силикатную породу -меланократовый карбонатит Чагатайского комплекса, Узбекистан [Литвин и др., 2001], известняк (литографский камень) из Алгети, Грузия. В результате экспериментов при Т выше 1500°С и Р–7.5 ГПа получены поликристаллы алмаза.

[Бобров и др., 2004]: Эксперименты по синтезу алмаза и сопутствующих фаз проводили при 7 ГПа и 1200–1700°С. В качестве шихты использовали

природные образцы пород: биотит-пироксен-кальцитовые и биотит-кальцитовые алмазоносные породы из Чагатайского комплекса, перемешанные с порошком графита в соотношении 1:1. В ампулу для контроля добавляли синтетический алмаз. Время выдержки от 20 до 125 мин. Спонтанная кристаллизация алмаза при достижении температуры плавления стартовой карбонатит-углеродной шихты происходила достаточно бурно в первые 1–2 минуты выдержки. Алмазы кристаллизовались в виде октаэдрических монокристаллов, шпинелевых двойников и их сростков.

[Литвин, Литвин, 2008]: В данной работе описаны эксперименты по изучению алмазообразования в расплавах состава альбит- K_2CO_3 , форстерит- K_2CO_3 , кремнезем- K_2CO_3 . Исходная шихта состояла из однородной карбонатносиликатно-графитовой смеси, где графит составил 40 мас. %. В смесь помещена затравка синтетического алмаза кубоктаэдрического габитуса. Параметры экспериментов: 8.5 ГПа, 1710–1800°С, выдержка от 4 до 35 минут. Во всех экспериментах отмечен нарост алмаза на затравку. В системе альбит- K_2CO_3 спонтанная нуклеация не наблюдалась при K_2CO_3 менее 10%; в системе форстерит- K_2CO_3 при K_2CO_3 менее 40%, кремнезем- K_2CO_3 при K_2CO_3 менее 60%.

[Литвин и др., 2008]: Описаны эксперименты по синтезу и росту алмаза в многокомпонентных эклогит-карбонатитовых системах. Карбонатитовые составы: смесь магнезита и кальцита со стехиометрией доломита CaMg(CO₃)₂, щелочной карбонат K₂CO₃, многокомпонентный K-Na-Mg-Ca-Fe-карбонатит. Силикатный состав задан модельным омфацит-гранатовым эклогитом Cpx₆₀Gr₄₀. Силикат-карбонатную шихту смешивали с графитом в пропорции 60:40. В смесь добавляли затравочный синтетический алмаз кубоктаэдрического габитуса. Параметры экспериментов: 8.5 ГПа, 1700–1800°С, продолжительность от 4 до 42 мин. Во всех экспериментах отмечена кристаллизация алмаза на затравке.

[Бобров, Литвин, 2009]: Изучена кристаллизация алмаза в многокомпонентных силикат-карбонатных расплавах при 7.0-8.5 ГПа и 1200-

1820 °С. Карбонатная часть шихты представлена K_2CO_3 , CaCO₃-MgCO₃, и K-Na-Ca-Mg-Fe- карбонатитами, а силикатная – модельным перидотитом (60 мас. % оливина, 16 % ортопироксена, 12 % клинопироксена, 12 % граната), и эклогитом (50 мас. % граната, 50% клинопироксена). При 8.5 ГПа и 1750–1820°С в системе перидотит -карбонат-С отмечена нуклеация алмаза вплоть до состава Per₃₀Carb₇₀, при дальнейшем увеличении перидотита формируется графитовая фаза, но происходит рост алмаза на затравочном кристалле. При тех же параметрах в системе эклогит – карбонат – С массовая нуклеация алмаза происходит до составов $Ecl_{35}Carb_{65}$, $Ecl_{45}(K_2CO_3)_{55}$ и $Ecl_{30}Dol_{60}$, при увеличении содержания силикатных компонентов формируется графитовая фаза, но сохраняется рост алмазных слоев на затравочном кристалле алмаза.

Силикат-карбонат-сульфидные-С системы

В последнее время появились экспериментальные работы, посвященные синтезу и росту алмаза в сложных силикат-карбонат-сульфидных системах при высоких Р-Т параметрах. На примере CaCO₃-Mg₃Al₂Si₃O₁₂ (пироп)-FeS (пирротин) изучены фазовые отношения при плавлении карбонат – силикат – сульфидных систем [Шушканова, Литвин, 2005b]. Исследования проводились при 7 ГПа и интервале 1200–1600 °C. Установлено, что силикатный и карбонатный расплавы полностью смесимы, образуют однородный расплав, который при закалке формирует дендритные агрегаты. Сульфидный расплав образует в карбонатно-силикатном расплаве округлые крупные и мелкие капли, форма которых сохраняется и после закалки. Данные закалочные конфигурации образцов указывают на несмесимость сульфидного и карбонатно-силикатного расплавов. Подобная картина несмесимости наблюдается и для двойной карбонатно-сульфидной системы.

В работе [Pal'yanov et al., 2007] возможность кристаллизации алмаза рассматривается в системе MgCO₃-SiO₂-Al₂O₃-FeS, при 6.3 ГПа, в диапазоне 1250–1800°С. Продолжительность опытов от 8 до 42.5 ч. Спонтанная

кристаллизация алмаза отмечена при 1650–1700°С, нарост на затравку зафиксирован во всем диапазоне температур. Авторы выдвигают предположение, что главная роль сульфидов в алмазообразовании – восстановление углерода из карбонатов.

Синтез алмаза и нарост алмазных слоев на затравку рассмотрен в работе А. В. Спивак [Spivak et al., 2008] в сложных системах: в карбонат-углеродных; карбонат-силикатно-углеродных; силикат-углеродных; и сульфид-углеродных (FeS) системах. Эксперименты проводились в интервале 5.5-8.5 ГПа и 1200-2000°С. Кристаллизация алмаза в сульфиде зафиксирована при 6.7 ГПа, 1660°С.

Эксперименты по синтезу алмаза в хлоридах и сульфатах

Опыты по синтезу и росту алмаза в смесях КСІ:С в пропорции 3:2 по массе [Литвин, 2003]. Проводили при 7–8 ГПа и 1200–1700°С, длительностью 40–60 мин. В шихту помещали синтетический кристалл алмаза. Спонтанная кристаллизация и рост алмаза при 7–8 ГПа наблюдались при 1500–1700°С. Была достигнута высокая плотность нуклеации и массовой кристаллизации алмаза при 8 ГПа, уменьшающаяся при понижении давления до 7 ГПа. В процессах синтеза формировались кристаллы октаэдрического габитуса размером до 0.1 мм с гладкими гранями в виде отдельных кристаллов и сростков, а также шпинелевые двойники.

Эксперименты по синтезу алмаза в системах MgSO₄-C MgSO₄-H₂O-C проводили в интервале 6.5–7.7 ГПа, 1600–2000°С, продолжительностью 30 мин [Wang et al., 1999]. Шихту помещали в графитовую ампулу. По результатам экспериментов сделаны следующие выводы: минимальные параметры синтеза алмаза при выдержке 30 мин составили 7 ГПа и 1700°С (опыты разные). В системе MgSO₄-C образовывались кубоктаэдры, в системе MgSO₄-H₂O-C – октаэдры.

Эксперименты по синтезу в сульфат-углеродных и щелочно-углеродных системах: Na₂SO₄, MgSO₄, CaSO₄-1/2 H₂O, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ проводились при 7.7

ГПа T–2150°С [Akaishi et al., 1990b]. Во всех системах при данных параметрах графит перешел в алмаз, в то же время алмаз не образовывался, если в системе использовался чистый графит, без добавления сульфатов или щелочей.

Таким образом, экспериментальные исследования, моделирующие синтез и рост алмаза при высоких Р-Т параметрах, охватывают широкий спектр как модельных систем, так и составов, близких к природным объектам. Между тем эксперименты с карбонатными, силикатными, сульфидными, флюидными и т.д., в том числе и со сложными комбинированными системами (например, карбонатно-силикатно-флюидными) показали, что для устойчивого синтеза и роста алмазов в данных системах требуются более высокие Р-Т параметры (за исключением нескольких работ), чем ранее определенные минимальные Р-Т параметры образования природных алмазов из кимберлитов. К настоящему P-T образования времени самые минимальные параметры алмазов В экспериментах реализованы только в металл(Fe,Mn,Ni,Co)-углеродных системах, причем установленные Р-Т параметры близки к параметрам, определенным для образования природных алмазов из кимберлитов, генезис которых связывают с субконтинентальной литосферной мантией.

1.2.2. Синтез и рост алмазов в системе (Fe, Ni,Co, Mn)-С при высоких P-T параметрах

В 1939 г. в журнале «Успехи химии» О. И. Лейпунский сформулировал условия образования алмаза [Лейпунский, 1939; Пепекин, 2010]. В своей работе он указал, что Т – 2000К является минимальной для получения алмаза из графита в твердой фазе, при этом требуется давление ~60 кбар. Кроме давления и температуры необходимо третье условие – среда нахождения углерода, в которой можно было бы, не теряя его подвижности, снизить температуру и давление кристаллизации алмаза. Исходя из хорошей растворимости углерода в железе, 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.

Впервые синтетический алмаза был получен в 1953 г. шведской компанией ASEA. Вскоре успешный синтез алмаза был проведен в США компанией Дженерал Электрик [Бэнди и др., 1955]. В СССР первые синтетические алмазы были получены в 1960 г. коллективом Л. Ф. Верещагина. На ранних этапах исследования синтеза и роста синтетического алмаза в системах переходный металл (Fe, Ni, Co, Mn)-углерод, ряд авторов, используя свои экспериментальные данные, построил линию равновесия графит-алмаз [Bundy et al., 1961; Strong, Hanneman, 1967; Strong, Chrenko, 1971; Kennedy, Kennedy, 1976]. Наиболее качественные результаты в методологическом плане, по нашему мнению, были получены С. и Дж. Кеннеди, и в дальнейшем мы будем опираться именно на их данные [Kennedy, Kennedy, 1976].

Одним из наиболее эффективных методов выращивания крупных кристаллов синтетического алмаза является метод температурного градиента (НРНТ технология). Этой теме посвящено огромное количество работ, вот лишь некоторые из них: [Strong, Wentorf, 1991; Sumiya, Satoh, 1996; Li et al., 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]. В последние годы эта технология достигла большого прогресса. Так, например, максимальный размер выращенного кристалла алмаза типа Ib – 25 карат [Burns et al., 1999].

He прекращаются попытки улучшения кристаллов качества Работы синтетического алмаза. ведутся ПО следующим направлениям: оптимизация составов расплава, исследование структуры алмаза на предмет вхождения в него металла-катализатора и азота, изучения дефектов, улучшение измерительной и нагревательной системы и т.д.

Как уже отмечалось выше, наиболее распространенными катализаторами

48

процесса алмазообразования являются металлы и их сплавы ряда Fe-Ni-Co-Mn, например, Fe-Ni сплавы [Sumiya, Satoh, 1996; Pal'yanov et al., 1998; Sumiya et al., 2002; Lin et al., 2011; Khokhryakov et al., 2011], Fe-Co [Sumiya, Satoh, 1996; Sumiya et al., 2002], Fe-Co-Ni [Li et al., 1996; Fernandez-Lorenzo et al., 2012] Fe-Mn [Liu et al., 2009], Mn-Ni [Zhigadlo, 2014], Ni [Li et al., 2012]. При выборе оптимального металла-катализатора необходимо учитывать способность этого металла влиять на качество получаемого кристалла алмаза, например, на его способность вхождения в кристаллическую решетку алмаза, образования дефектов, на микро- и макроуровне. Изучение включений металла-катализатора в синтетических кристаллах алмаза показало, что железо распределяется по объему алмаза без каких-либо закономерностей (относительно секторов роста алмаза) в виде микроагрегатов или кластеров, в то время как никель входит в структуру кристаллической решетки алмаза. При этом есть зависимость распределения никеля от секторов роста алмаза. В зоне роста {111} никеля содержится в три раза больше чем в {100} [Meng et al., 2003]. Кобальт, подобно никелю, входит в виде примеси в кристаллическую решетку алмаза, и его распределение, так же, как и никеля зависит от секторов роста алмаза – больше всего кобальта приходится на сектор роста $\{111\}$, а в секторе роста $\{100\}$ его в несколько раз меньше. Но в отличие от никеля, кобальт входит в структуру алмаза в разы меньше чем никель [Jia et al., 1999].

Как известно, основной структурной примесью природных алмазов является азот. Влияние повышенной концентрации азота на кристаллизацию синтетических кристаллов алмаза было рассмотрено в работах [Borzdov et al., 2002; Liang et al., 2006; Zhang et al., 2008; Khokhryakov et al., 2014]. Условия и параметры проведенных исследований различаются следующим образом: если в работе [Borzdov et al., 2002] синтез и рост алмазов проводили непосредственно в Fe₃N, то в работах [Liang et al., 2006; Zhang et al., 2006; Zhang et al., 2008; Kokhryakov et al., 2008] богатым азотом компонентом (NaN₃) лигировали металл-катализатор. Синтез и нарост алмазных слоев на затравку при использовании Fe₃N наблюдался при 7 ГПа и 1700 и

1600°С соответственно. В результате экспериментов были получены кристаллы алмаза октаэдрического габитуса около 500 мкм размером. Максимальное содержание азота оценивают как 3300 ppm [Borzdov et al., 2002] Необходимо отметить, что для нуклеации алмаза в данной системе требовались большие давление и температура, чем обычно при использовании металла-катализатора При введении в систему Me (Fe, Ni, Co)-C, богатого азотом (Fe, Ni, Co). компонента относительно низкие параметры синтеза и роста алмаза сохранялись. Так, в работе [Liang et al., 2006] исследования проводили в системе $Fe_{90}Ni_{10}$ -С, в качестве источника азота использовали NaN₃ до 2 мас. %, синтез и рост алмазов при данном количестве Na₃N происходил при 5.7 ГПа и 1740 К, а при уменьшении количества NaN₃ понижались необходимые для синтеза и роста алмаза Р-Т параметры. Полученные кристаллы имели октаэдрческий и кубоктаэдрический габитус, размер 200-300 мкм и были окрашены в зеленый цвет. Интересно, что включения в кристаллах отличались от исходной ростовой среды и были представлены следующей по составу смесью: Fe₃C (18.9%), Fe-Ni сплав (49.6%) и FeN (31.5%). Для получения крупных кристаллов алмаза в среде, богатой азотом, использовали в качестве металла-катализатора сплав ковар (Fe₅₉Co₂₅Ni₁₇), в качестве источника азота использовали NaN₃, при 5.4 ГПа и 1480 К [Zhang et al., 2008]. В результате экспериментов были получены крупные кристаллы алмаза (диаметром до 3.2 мм) зеленого цвета с содержанием азота до 1520 ppm. В работе [Khokhryakov et al., 2014] приводятся данные по кристаллам, выращенным с разным содержанием азота: от 1-2 ppm(I); 180-220 ppm(II); 550-600 ррт(III) в системе Ni-Fe-C. В группе (I) геттером азота являлся Al, а дополнительным источником азота в группе (III) CaCN₂. Кристаллы алмаза всех серий выращены при 1350°С и 5.7 ГПа. Было показано, что с увеличением содержания азота в секторах роста {111} с 1 до 600 ррт плотность дислокаций увеличивается на два порядка – от 85 см⁻² до $4*10^3$ см⁻².

Иная задача стоит перед исследователями при получении безазотных кристаллов алмаза - аналогов природных алмазов типа Па. Для того чтобы

минимизировать количество азота в ростовом объеме, в систему металлкатализатор – углерод вводят специальные поглотители азота – геттеры. В роли геттера обычно выступают Al, Ti, Zr, Hf [Strong, Wentorf, 1991; Sumiya, Satoh, 1996]. Наиболее распространенные геттеры – это Al, Ti. В зависимости от состава металла-катализатора на практике обычно применяют следующие комбинации: при Co-C [Burns et al., 1999] и Fe-Co-C[Sumiya, Satoh, 1996; Sumiya et al., 1997; 2002] используют Ti, а при Fe-C [Burns et al., 1999; Turkevich et al., 2002] и Fe-Mn-С [Liu et al., 2007] геттером обычно служит Al. В работах с Fe-Mn-C системой и в роли геттера отмечено несоответствие состава включений в алмазах Al исходной ростовой среде: если исходная система содержала Fe и Mn, то включения в алмазах по составу отвечали FeAl сплаву [Liu et al., 2007]. Подобная картина отмечена и при росте кристаллов алмаза, выращенных в системе FeMn-1# без применения геттера, – включения в алмазе представлены смесью, состоящей на 20.4% чистым Fe и 79.6 Fe₃C, видимо, по каким-то причинам Mn не захватывается растущим кристаллом [Liu et al., 2009]. При работе с геттерами возникает еще одна методическая сложность – они легко образуют карбиды (например TiC), которые могут быть захвачены растущим кристаллом алмаза и снизить его качество. Для того чтобы уменьшить образование карбидов титана, в систему Fe-Co-C вводят небольшое количество меди (первые весовые проценты) [Sumiya, Satoh, 1996; Sumiya et al., 1997; 2002]. Кроме повсеместно применяемых в качестве геттеров азота титана и алюминия были 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. С другой стороны, в работе [Wakatsuki et al., 1999] приводятся данные о том, что Zr может эффективно использоваться как титан, но возможна реакция Zr с веществом реакционного контейнера. Отмечено, что применение Zr в качестве геттера приводит к превалированию граней октаэдра у растущего кристалла алмаза.

Есть данные о воздействии Zn в качестве гетера [Liu et al., 2011]. Эксперименты проводили в системах Fe-C, Fe-Ni-C, были получены бесцветные кристаллы алмаза.

Среди природных алмазов самыми редкими являются борсодержащие голубые алмазы типа IIb, и поэтому получение и исследование свойств искусственных аналогов природных алмазов типа IIb является одной из первостепенных задач. Для получения синтетических кристаллов алмаза данного типа используют уже отработанную технологию роста кристаллов алмаза типа IIa, система усложняется введением дополнительно борсодержащего компонента. Обычно для выращивания больших кристаллов алмаза используется система Fe-Al-C [Strong, Wentorf ,1991; Burns et al., 1999; Novikov et al., 2003; Blank et al., 2007], где геттером азота служит Al. Изредка используется система Fe-Co-Ni с титановым геттером [Fernandez-Lorenzo et al., 2012].

В настоящее время в металл-углеродной системе реализованы самые минимальные Р-Т параметры синтеза и роста алмазов, соответствующие Р-Т параметрам образования природных алмазов. Именно с использованием металлов-катализаторов получены как самые крупные искусственные монокристаллы алмаза, так и кристаллы с разными физическими свойствами, в том числе и аналоги природных безазотных и борсодержащих алмазов.

1.3. Фазовые диаграммы металл-углеродных и металл-сероуглеродных систем при высоких Р-Т параметрах

Перед тем как приступить к обсуждению полученных в данной работе результатов исследования синтеза и роста алмазов в металл-углеродных и металлсеро-углеродных системах при высоких Р-Т параметрах, необходимо рассмотреть известные фазовые диаграммы исследуемых систем при высоких Р-Т параметрах.

Система металл (Fe, Ni,)-С

Наиболее детально фазовые диаграммы Fe-C и Fe-Ni-C при высоких давлениях рассмотрены в работах [Кочержинский и др., 1992; Kocherzhinskii et al.,

1993; Wood, 1993; Chabot et al., 2008; Dasgupta, Walker, 2008; Nakajima et al., 2009; Wood et al., 2013; Rohrbach et al., 2014].

При атмосферном давлении в системе Fe-C установлена эвтектика графитраствор углерода в железе (у-фаза) 4.3 мас.% С в системе [Strong, Chrenko, 1971; Chipman, 1972]. Метастабильной фазой в системе может являться карбид железа – которого зависит от скорости охлаждения системы. Fe₃C, образование При незначительном увеличении давления – уже при 0.2 ГПа – карбид Fe₃C становится стабильным [Кочержинский и др., 1992]. В более поздних работах определена эвтектика между железом и карбидом Fe₃C при 4.1 мас.% C в системе [Zhukov, 2000; Wood et al., 2013]. С увеличением давления наблюдается тенденция смещения эвтектики в зону, более бедную углеродом. Тем не менее, имеющиеся данные по составу эвтектики достаточно противоречивы: Х. Стронг и Р. Чренко при давлении около 5 ГПа определили эвтектику при 3.2 мас.% С [Strong, Chrenko, 1971], в работе [Nakajima et al., 2009] эвтектика определена при тех же давлениях уже при 3.6 мас.% С, а у Н. Чабота с соавторами она соответствует составу в 4.8 мас.% С [Chabot et al., 2008]. В работе [Nakajima et al., 2009] приведены исследования диаграммы до 14 ГПа (рис. 1.1), при этом существенных изменений в диапазоне давлений 5-14 ГПа в положении эвтектики не замечено. В работе О. Лорда с соавторами показано, что при давлении 50 ГПа эвтектика между железом и карбидом лежит в пределах менее 1 мас.% С [Lord et al., 2009]. В определении температуры эвтектики также имеется существенный разброс значений: О. Лорд с соавторами [Lord et al., 2009] определяет температуру эвтектики при Р-5 ГПа в 1566 К (рис. 1.2), в работе [Nakajima et al., 2009] температура эвтектики при том же давлении чуть ниже 1200°С (рис. 1.1), при давлениях 5-6 ГПа температура эвтектики оценивается разными авторами в интервале 1250–1345°С [Strong, Chrenko, 1971; Turkevich and Kulik, 1995; Kocherzhinski and Kulik, 1996]. Такой разброс температур эвтектики сохраняется и при давлении в 10 ГПа. В работах [Hirayama et al., 1993; Nakajima et al., 2009] температура эвтектики ~ 1220°С, близкие значения и в работе [Rohrbach et al.,

2014] ~ 1210°С, в то время как у О. Лорда с соавторами она определена ~1420°С [Lord et al., 2009]. Столь большой разброс определяемых температур эвтектики можно объяснить использованием разных аппаратурных методик исследования: к примеру, О. Лорд с соавторами [Lord et al., 2009] опирается на данные, полученные при работе на алмазных наковальнях, в то время как другие исследователи [Nakajima et al., 2009; Rohrbach et al., 2014] работали на многопуансонных аппаратах.



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

В системе Fe-C получено два стихиометричных карбида Fe_3C и Fe_7C_3 [Naka et al., 1984; Tsuzuki et al., 1984]. Установлено, что Fe_3C и Fe_7C_3 образуются в результате перитектических реакций. Температуры реакций расплав+графит=

Fe₃C при 5 ГПа и расплав+алмаз= Fe₇C₃ при 10 ГПа, по данным О. Лорда с соавторами, составляют 1577°C и 2009°C соответственно [Lord et al., 2009]. В работе [Nakajima et al., 2009] температуры перитектических реакций ниже: расплав+графит= Fe₃C при 5 ГПа ~ 1380°C, а расплав+алмаз= Fe₇C₃ при 10ГПа T-1650 °C (рис. 1.1, рис. 1.2).



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

Карбид Fe₇C₃ является фазой высокого давления, однако нижняя граница поля его устойчивости пока точно не установлена. Давления порядка 8 ГПа и

выше, необходимые для образования карбида Fe_7C_3 , обсуждаются в работах [Zhukov et al., 1973; Shterenderg et al., 1975; Lord et al., 2009]. В то же время имеются экспериментальные данные с существенно более низкими значениями давлений, при которых происходит кристаллизация данного карбида: 5.9 ГПа [Кочержинский и др., 1992] и 6.0 ГПа [Tsuzuki et al., 1984]. При этом в работе [Кочержинский и др., 1992] установлена температура перитектического равновесия расплав+алмаз= Fe_7C_3 при 5.9 ГПа и 1370–1380 °C, а по данным [Tsuzuki et al., 1984], карбид Fe_7C_3 кристаллизовался при 6 ГПа и температуре 1400 °C.

Введение в систему Fe-C никеля приводит к снижению температуры плавления. В разных работах [Turkevich and Kulik, 1995; Kocherzhinski and Kulik, 1996; Solozhenko et al., 2002] приведены оценки температуры эвтектики в системе Fe-Ni-C при 5–6 ГПа в интервале 1077–1227°C. В работе [Rohrbach et al., 2014] рассмотрена температура эвтектики в системе Fe-Ni-C при P–10 ГПа в зависимости от содержания никеля. И если в Fe-C при давлении 10 ГПа эвтектика соответствует 1210°C, то при 20 мол. % Ni температура уменьшается до 1125°C и остается практически без изменения до 80 мол. % Ni [Rohrbach et al., 2014]. Эвтектика в системе Ni-C при 10 ГПа оценивается в 1175°C. Присутствие никеля в системе помимо снижения температуры плавления также уменьшает карбидообразование [Rohrbach et al., 2014].

В работе [Kocherzhinskii et al., 1993] были подробно исследованы фазовые равновесия в системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C при высоких P-T параметрах. При фиксированных давлениях 4.7 и 6 ГПа установлено, что при 4.7 ГПа образование алмаза возможно только при наличии железа и никеля или железа и кобальта. (рис.1.3), то есть введение в систему второго металла понижает P-T параметры перехода графит-алмаз. Позднее, в работе [Sugano et al., 1996] было показано, что замена никеля на кобальт в сочетании с железом приводит к понижению температуры алмазообразования. Исследования проводили в системах Fe-Co-C

56

(Fe 66 мас.%-Со 34%) и Fe-Ni-C (Fe мас. 50%-Ni 50%), при этом отмечается, что в первой системе температура алмазообразования ниже, чем во второй при равном давлении [Sugano et al., 1996].



Рис. 1.3. Фазовая диаграмма состояния Fe-Ni-C и Fe-Co-C при 4.7 (a) и 6 ГПа (b) [Kocherzhinskii et al. ,1993].

Система металл (Fe, Ni)-S

В настоящее время, согласно космохимическим моделям в сочетании с экспериментальными данными, исследователи полагают, что сера является не только одним из значимых химических компонентов ядра Земли, но и входит в состав ядер других планет и космических тел. По мнению ряда исследователей, Марс, Меркурий и некоторые другие малые планеты и спутники гигантских планет имеют ядро, состоящее из сплава состава Fe-FeS [Bertka, Fei, 1998b; Kavner et al., 2001; Balog and Secco, 2003; Urakawa et al., 2004; Corgne et al., 2008; Chen et al., 2008a; Nishida et al., 2013]. Поэтому не удивительно, что изучению фазовых взаимоотношений в системе Fe-FeS посвящено огромное количество работ [Boehler, 1996; Li et al., 2001; Seagle et al., 2006; Chudinovskikh, Boehler, 2007; Campbell et al., 2007; Chen et al., 2008b; Morard et al., 2008a; Kamada et al., 2010, 2012; Buono, Walker, 2011].

К настоящему моменту система Fe-FeS экспериментально изучена до давлений порядка 220 ГПа и температур 3500 К [Kamada et al., 2010; 2012]. Установлены промежуточные фазы высокого давления, такие как Fe_3S_2 , Fe_2S , Fe_3S_3 [Li et al., 2001; Fei et al., 1997; 2000]. Определено, что FeS является устойчивой фазой вплоть до 14 ГПа, где происходит фазовый переход в Fe₃S₂. Температура эвтектики в системе Fe-FeS понижается с увеличением давления [Fei et al., 1997]. С этим утверждением не согласны А. S. Buono и D.Walker [Buono, Walker, 2011], по их мнению, по крайней мере до 6 ГПа, температура эвтектики не изменяется по мере роста давления. После фазового перехода и появления фазы Fe₃S, при давлении 18 ГПа, температура эвтектики растет с увеличением давления [Fei et al., 2000]. С. Сигл с соавторами [Seagle et al., 2006] не обнаружил фазовых фазы Fe₃S до давлений порядка 80 ГПа. Позже С. Камада с переходов соавторами подтвердил что Fe₃S является устойчивой фазой до 220 ГПа и температуры 3300 К [Kamada et al., 2010].

При атмосферном давлении эвтектика системы Fe-FeS располагается при 31.6 мас. % S, с увеличением давления происходит ее смещение в область уменьшения серы: при 7 ГПа смещается на 20.7мас. % S [Fei et al., 1997], при давлении 25 ГПа в системе Fe-Fe₃S эвтектика сдвигается к 14.7 мас. % S [Li et al., 2001]. В дальнейшем, по данным А. Кампбелла с соавторами [Campbell et al., 2007], по крайней мере до давлений около 60 ГПа, эвтектика остается практически неизменной, по другим данным, продолжается постепенное смещение эвтектики в сторону чистого железа [Chudinovskikh, Boehler, 2007; Morard et al., 2008а] (рис.1.4). Более поздние исследования подтверждают эту точку зрения: установлено, что при давлении 123 ГПа она находится при температуре 2610 К и 16.1 ат. % S (~10 мас%) [Катаda et al., 2012] (рис.1.5).

Интересно отметить, что эвтектика при этих давлениях на 700-900 К ниже температуры плавления чистого железа [Campbell et al., 2007], а по данным [Chudinovskikh, Boehler, 2007] при 44 ГПа – ниже температуры плавления чистого железа на 1000 К.



Рис.1.4. Состав эвтектики в системе Fe-FeS в зависимости от давления по данным [Chudinovskikh, Boehler, 2007]: закрашенные окружности – данные из работы [Chudinovskikh, Boehler, 2007], ромбы [Usselman, 1975], квадраты [Fei et al., 1997, 2000; Li et al., 2001].



Рис.1.5. Фазовая диаграмма системы Fe-FeS при 123ГПа [Kamada et al., 2012]. Окружности и треугольники – данные [Kamada et al., 2012], квадраты [Kamada et al., 2010].

Введение никеля в систему снижает температуру эвтектики. При давлении 20 ГПа в системе Fe-S (без никеля) температура эвтектики составляет 1025°С, а при введении никеля в систему температура эвтектики уменьшается и при Ni/(Ni+Fe)=0.5 в системе Fe-Ni-S достигает 800°С. Схожие данные приводятся и в работе [Stewart et al., 2007]: при соотношении Ni/(Ni+Fe)=0.36 при давлениях 23 и 40 ГПа отмечено снижение эвтектической температуры на ~125°С, что на 100°С выше данных, приведенных в работе [Zhang, Fei, 2008] при тех же соотношениях. Есть мнение, что введение 5 мас. % никеля в систему Fe-S при давлении 20 ГПа снизит температуру эвтектики на 45°С [Zhang, Fei, 2008]. Таким образом, введение в систему 5 мас. % никеля и 17 мас. % серы примерно на 1000°С понижает температуру плавления по сравнению с чистым железом. С этими данными полемизирует Г. Морард с соавторами [Morard et al., 2011]. По их

мнению, введение в систему никеля не приводит к значимым изменениям температуры эвтектики в системе. В работе исследована эвтектическая температура плавления системы Fe - 5 мас.% Ni - 12 мас.% S до 113 ГПа. Эвтектика находится в районе 12 мас. % S, также как и по данным [Kamada et al., 2010]. Приблизительно до давлений 50 ГПа, как утверждают авторы [Morard et al., 2011], 5 мас. % Ni практически не оказывают воздействия на плавления расплава Fe-S, что совпадает с данными [Campbell et al., 2007; Chudinovskikh, Boehler, 2007; Morard et al., 2008a; Stewart et al., 2007]. При давлениях выше 55 ГПа линия плавления в системе Fe - 5 мас.% Ni - 12 мас.% S внезапно изменяет наклон и растет более полого. Как и в системе Fe-S в системе Fe-Ni-S при повышении давления отмечено смещение эвтектики в сторону снижения количества серы.

Растворимость серы в железе зависит от давления: при атмосферном давлении растворимость серы не более 0.2 ат. %, при увеличении давления до 3 ГПа растворимость возрастает до 0.3 ат. %, а при 25 ГПа и температуре близкой к эвтектике, максимальное количество растворенной серы составляет 1.4 ат. % [Li et al., 2001]. В более поздних работах А. Стеварта с соавторами [Stewart et al., 2007] получены данные растворимости серы при 23 ГПа - 2.9 ат. % и 40 ГПа - 2.2 ат. %. На основании этого было высказано предположение, что растворимость серы в железе не увеличивается с ростом давления. Последующие исследования показали, что твердое железо может содержать 7.6 ат. % серы при 85.6 ГПа и температуре 2200 К и 7.5 ат. % серы при 125.7 ГПа и 2370 К [Kamada et al., 2010].

В работе [Zhang, Fei, 2008] сравнивается растворимость серы в системе Fe-S при 23 ГПа и в системе Fe-Ni-S при 20 Гпа. Максимальная растворимость наблюдалась, когда соотношение Ni/(Ni+Fe)=0.3 и достигала 2.7 мас. % при температуре эвтектики, в то время как в отсутствие никеля в системе составляла 1.8 мас. % (23ГПа). При увеличении соотношения Ni/(Ni+Fe)=0.5 при температуре эвтектики не наблюдалось дальнейшего увеличения растворимости серы (2.4 мас.

61

%). Предполагается, что в системе Fe-Ni-S, также как и в системе Fe-S, растворимость будет незначительно повышаться с ростом давления. Таким образом, несмотря на неполную ясность в установлении точных значений данной зависимости, наблюдается тенденция к увеличению растворимости серы с увеличением давления.

Система Fe-C-S

Наибольший интерес для нашего исследования представляет тройная система Fe-C-S при умеренных давлениях, порядка 5–6 ГПа, и температурах 1200–1500 °C.

Исследованию системы Fe-C-S с начальными составами Fe - 5 мас. % С - 5 мас. % S и Fe - 5 мас. % С - 15 мас. % S посвящена работа [Dasgupta et al., 2009]. Эксперименты выполнены в интервале P- 2-6 ГПа и T - 1050-2000°C.

При таком исходном составе Fe - 5 мас. % C - 5 мас. % S температура ликвидуса изменялась от T – 1200–1300 °C при P – 2 ГПа до T – 1373–1450°C при P – 6 ГПа. При 2 ГПа образовывался карбид Fe₃C, который переходил в более богатый углеродом карбид Fe₇C₃ и расплав при давлениях 6 ГПа. Смесимость углеродсодержащего и серосодержащего расплавов начинается при P – 4 ГПа, а при 6 ГПа наблюдается полная смесимость расплавов (рис.1.6) [Dasgupta et al., 2009].



Рис.1.6. Зависимость смесимости обогащенной углеродом и обогащенной серой жидкостей от температуры и давления [Dasgupta et al., 2009].

С увеличением количества серы в системе с 5 до 15 мас. % при сохранении 5 мас. % С при тех же Р-Т параметрах, температура ликвидуса понижается на 100-150°С до Т 1100+/-50°С при 2 ГПа и до 1250–1350°С при 6 ГПа. При этом низкобарическим карбидом остается Fe₃C, а при 6 ГПа его сменяет Fe₇C₃. В интервале давлений 2–5 ГПа расплав состоит из двух несмешивающихся жидкостей – обогащенной углеродом и обогащенной серой, а при 6 ГПа происходит полная смесимость обеих жидкостей (рис. 1.6). [Dasgupta

et al., 2009]. Подобные данные по зависимости смесимости этих расплавов рассмотрены в работе [Corgne et al., 2008]. Исследование проводилось при следующих параметрах и составах: Р – от 1 до 7.7 ГПа, Т – 1750–2200°С, в качестве исследуемой шихты использовали «хондритоподобный» силикатный состав (71-76 мас. %), Fe-Ni-C(до 29 мас. %) и Fe-Ni-S (до 7мас. %). До давления 5.5 ГПа наблюдаются несмешивающиеся друг с другом обогащенные углеродом и серой жидкости. При этом вызывает интерес тот факт, что серосодержащая жидкость обычно располагается прослойкой между жидкостью, обогащенной углеродом и силикатом [Corgne et al., 2008].

Кроме того, в работе [Dasgupta et al., 2009] отмечены следующие факты: во-первых, растворимость углерода в железе уменьшается по мере увеличения количества серы в расплаве; во-вторых, увеличение содержания серы в системе Fe-C-S при фиксированном количестве углерода существенно снижает температуру плавления (рис.1.7). В целом температура ликвидуса в системе Fe-C-S ниже температур ликвидуса систем Fe-S, Fe-C.



Рис. 1.7. Уменьшение температуры плавления при введении в систему Fe-S 5 мас. % С [Dasgupta et al., 2009].

1.4. Выводы и постановка задач исследования

Благодаря многочисленным исследованиям, посвященным происхождению алмазов, установлены коренные алмазоносные породы, их возраст, определен возраст алмазов; рассмотрены парагенезисы минералов, образовавшихся совместно с алмазом; предложены теории генезиса алмаза; проведено экспериментальное апробирование основных теорий генезиса алмаза с использованием разнообразных экспериментальных составов, моделирующих природное алмазообразование. Не смотря на широту охвата проблематики, остаются вопросы, требующие более детального рассмотрения:

– Широкое распространение сульфидов в виде включений, как в алмазах, так и в минералах-спутниках алмаза свидетельствует о том, что сульфиды играют важную роль в генезисе алмаза. Между тем, до сих пор нет однозначной гипотезы, объясняющей роль сульфидов в генезисе алмазов.

– К настоящему времени нет корректной гипотезы образования безазотных (тип IIa) и безаазотных борсодержащих (тип IIb) алмазов. Остается невыясненным, какие принципы и механизмы ответственны за формирование таких уникальных природных кристаллов.

–Предполагается, что условия кристаллизации алмаза мантийного генезиса в основном должны характеризоваться резко восстановительными условиями, причем, наиболее вероятным механизмом алмазообразования является восстановление карбонатных компонентов. Поэтому устойчивость карбонатов в восстановительных условиях представляет несомненный интерес при изучении процессов алмазообразования.

–В последнее время актуализировались исследования, направленные на изучение абиогенного образования тяжелых углеводородов (ТУВ) в мантии Земли. Основным вопросом в данной концепции является возможность образования высокомолекулярных углеводородных соединений в мантии Земли.

-Остаются вопросы, касающиеся постростовой истории алмаза. Экспериментально не протестирована неизменность силикатных и оксидных включений в кристаллах алмазах при длительном нахождении в мантии в условиях воздействия высоких температур. Интерес представляет исследование устойчивости алмаза как в железо-сульфидном, так и в силикат-галогенидных расплавах в мантийных условиях.

-Генезис алмаза невозможно отделить от процессов развития Земли, происходивших на различных этапах ее формирования. Рассматривая алмазообразование, как одно из множества одновременно происходивших явлений и событий в их взаимосвязи, решая прямые и обратные задачи, можно существенно расширить знания и приблизиться к построению более полной модели процессов, происходивших и происходящих в земных глубинах. В настоящей работе рассмотрена гипотеза образования алмаза при дифференциации силикатной и металлической фаз на раннем этапе истории Земли.

Две главы нашей работы посвящены изучению кристаллов алмаза и сопутствующих им фаз, выращенных в следующих системах: металл-углеродные системы: Fe-C, Fe-Ni_(12-68 мас%)-C и Fe-Co_(33-58 мас%)-C при P – 5.5–6.0 ГПа и T – 1350–1450 °C; металл-серо-углеродные системы: Fe-S-C, Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C. Эксперименты в системе Fe-S-C проведены при P – 5.5 ГПа, T – 1350°C, а в Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C P – 5.5 ГПа, T – 1300 °C. Выбор P-T - параметров экспериментов обусловлен следующими факторами:

1. Образование алмазов из кимберлитов, по современным данным, происходило на глубинах 150–250 км при температурах 900–1400°С [Boyd, Finnerty,1980; Stachel and Harris, 1997a; Gurney et al., 2010], таким образом Р-Т-параметры наших экспериментов являются близкими параметрам образования природных алмазов.

2. Синтез и рост искусственных алмазов в металл-углеродных системах, как было рассмотрено выше, осуществляется при самых минимальных P-Tпараметрах, по сравнению с другими средами. Синтез CVD алмазов в данной работе не рассматривался.

66

Согласно линии равновесия графит-алмаз, приведенной в работе [С. Kennedy, G. Kennedy, 1976], в интервалах давлений 5.5-6 ГПа и температур 1300–1450 °С находится поле устойчивости алмаза. В системе Fe-С фазами являются карбиды: Fe₃C и Fe₇C₃. Температура промежуточными перитектической реакции расплав+графит= Fe₃C при 5 ГПа ~ 1380°C [Nakajima et al., 2009]. Нижняя граница поля устойчивости Fe₇C₃ по давлению вызывает так как приводимые экспериментальные дискуссию, 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 °C, и при 6 ГПа и температуре 1400 °C [Кочержинский и др., 1992].

Введение в систему Fe-C никеля и кобальта приводит к снижению температуры плавления. Как уже отмечалось выше, при фиксированных давлениях 4.7 и 6 ГПа установлено, что при 4.7 ГПа образование алмаза возможно только при наличии железа и никеля или железа и кобальта. [Kocherzhinskii et al., 1993]. Как рассмотрено 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 сравнении с никель содержащим составом. В нашем исследовании мы использовали и Fe-Co-C, и Fe-Ni-C составы.

Усложнение системы путем введения в нее дополнительного компонента – серы – привело к снижению температуры плавления образца. Зависимость температуры плавления в системе Fe-S-C подробно рассмотрена в работе [Dasgupta et al., 2009] и была представлена выше.

Таким образом, наши экспериментальные работы находятся в согласии 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

Экспериментальное моделирование процессов роста, растворения и посткристаллизационных изменений алмаза при высоких Р-Т параметрах проводили на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера».

2.1.1. Аппарат высокого давления (АВД)

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

Аппарат состоит из двух стальных полукорпусов: нижнего, неподвижно закрепленного на станине, и верхнего, поднимаемого при помощи ручной тали (рис. 2.1, 2.2) [Чепуров и др., 1997]. Запирание полукорпусов осуществляется двумя сдвигаемыми стальными полумуфтами. Внутри полукорпусов имеются полусферические автономные камеры высокого гидростатического давления, ограниченные внутренней поверхностью полукорпусов с одной стороны И полиуретановыми герметичными чехлами с другой стороны. В камеры через НГР-2000 специальные отверстия насосом высокого давления подается трансформаторное масло. В каждом полукорпусе смонтированы два измерительных и один силовой электровводы с выходами контактов на герметичные полиуретановые чехлы.



Рис. 2.1. Аппарат «Разрезная сфера». Подготовка к опыту.



Многопуансонный блок, состоящий из внешней и внутренней ступеней, устанавливается в сферическую полость, образованную полиуретановыми чехлами.

Внешняя ступень представляет собой стальную сферу, разрезанную на восемь равных сегментов – пуансонов. Вершина каждого пуансона усечена гранью равностороннего треугольника. В собранном состоянии в центре внешней ступени образуется октаэдрическая полость, в которую устанавливается внутренняя ступень.

Внутренняя ступень (рис.2.2) включает в себя шесть твердосплавных (ВК-6, ВК-8) пуансонов, имеющих прямоугольную рабочую площадку. Пуансоны второй ступени, в сумме составляющие октаэдр, образуют полость в форме параллелепипеда с вертикальным расположением оси четвертого порядка. В полости помещалась ячейка высокого давления (ЯВД) с исследуемым образцом.

Для взаимной центровки пуансонов, а также для обеспечения возможности хода пуансонов к центру применяются специальные прокладки из винипласта.

Давление, возникающее в рабочей ячейке при сжимании многопуансонного блока, пропорционально отношению площадей внешней поверхности многопуансооного блока и рабочей площадки внутренней ступени пуансонов. Удержание вещества ЯВД в заданном объеме осуществляется при помощи комбинированных запирающих прокладок, изготовленных из паронита, нержавеющей стали и алюминия.

Электроизоляция пуансонов друг от друга достигается при помощи изолирующих прокладок из электрокартона.

В целях увеличения стойкости пуансонов, стабильности работы установки и повышения точности измерения температуры применяется система водяного охлаждения внутреннего блока пуансонов. Нагревательная система установки состоит из подводящих электрошин, понижающего трансформатора, двух блоков РИФ101: управления и силового. Электронно-измерительная аппаратура: прибор комбинированный цифровой Щ68003, омметр цифровой Щ-34. К приборам обслуживания аппарата высокого давления относятся насос НГР-2000 с системой толстостенных капилляров, манометры и компрессор (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Пульт управления давлением и температурой.
2.1.2. Ячейка высокого давления (ЯВД)

исследованиях использовали ячейки высокого давления (ЯВД), B изготовленные из смеси тугоплавких оксидов: ZrO₂ (марки Ч), и CaO (марки Ч). Применение данных оксидов обусловлено отсутствием фазовых переходов при параметрах экспериментов, a также ИХ низкой теплопроводностью И относительной химической инертностью [Дорошев и др., 1989]. Смесь оксидов ZrO₂ и CaO при подготовке к опытам проходила высокотемпературный отжиг для перехода метастабильной моноклинной фазы ZrO₂ при рабочих P-T параметрах в стабильную тетрагональную [Бенделиани, 1967]. ЯВД, спрессованные из смеси ZrO_2 и CaO, просаливали в расплаве CsCl, в результате этого их плотность возрастала до 80-90% [Багрянцев, 1999]. В экспериментах использовали два типа ЯВД, отличающихся друг от друга размером: кубическую и призматическую. Кроме того, поскольку схемы сборок ЯВД в зависимости от цели исследования различались, мы рассмотрим особенности сборок ЯВД непосредственно к каждой главе отдельно. Основные положения методики выращивания кристаллов синтетического алмаза отражены в патентах РФ №2128548, № 2162734. N⁰ 2176690, № 2451774 [Чепуров и др., 1999; 2001а; 2001b; 2012а].

«Кубическая» ячейка. В экспериментах по изучению процессов роста кристаллов алмаза использовали «кубическую» ячейку высокого давления (ЯВД) (Главы № 3,4) [Чепуров и др., 2006; 2009а; 2009b; Жимулев и др., 2012; 2013]

ЯВД представляет собой куб (размер ребра 25 мм) с усеченными ребрами. Параллельно оси четвертого порядка находится отверстие, куда вставляется нагревательная система с исследуемым образцом.

Нагревательная система ЯВД состоит из цилиндрического тонкостенного графитового нагревателя, графитовых крышек, устанавливаемых по торцам нагревателя, молибденовых дисков и молибденовых токовводов. Термопара подведена к исследуемому образцу снизу, её рабочий спай находится в 6 мм от центра нагревателя, а контакты выведены на грани ячейки. Репер давления смонтирован на гранях ячейки.

В экспериментах использовали одно- и двух ампульную методику. Последнюю применяли для контроля Р-Т параметров, относительно изучаемой системы.

Одноампульная сборка. Представляет собой втулку, с установленной сверху таблеткой из тугоплавких оксидов ZrO_2 и CaO. В некоторых экспериментах в верхнюю таблетку помещен титановый геттер. Ниже находится источник углерода – графит марки МГ ОСЧ, затем металл-катализатор (Fe, FeNiсплавы, FeCo-сплавы). В некоторых экспериментах между источником углерода и металлом катализатором установлена таблетка из серы (S). Снизу втулка запирается подложкой из тугоплавких оксидов ZrO_2 и CaO с установленным в неё кристаллом алмаза, экранированным платиной. Собранная таким образом втулка помещена в графитовый нагреватель (рис. 2.4).



Рис. 2.4. Схема сборки одноампульной ЯВД с графитовым трубчатым нагревателем: 1торцевая таблетка с электрическим контактом, 2-молибденовый диск, 3- верхняя таблетка, 4графитовый нагреватель с крышками, 5-титановый геттер, 6-источник углерода, 7-сера, 8металл-катализатор, 9-затравочный кристалл алмаза, 10-подложка с алмазной затравкой, 11-термопара, 12-контейнер.

Двухампульная сборка. Представляет собой втулку, разделенную таблеткой из тугоплавких оксидов ZrO₂ и CaO на два не зависимых друг от друга реакционных объема. Верхний объем – контрольная ампула – состоит из подложки из тугоплавких оксидов ZrO₂ и CaO с кристаллом алмаза, экранированным платиной, металла-катализатора (сплав инвар 36H), источника углерода – графит марки МГ ОСЧ. Нижний торец ампулы закрыт разделяющей таблеткой (рис. 2.5).

Исследовательская ампула отделена от контрольной разделяющей таблеткой. В некоторых экспериментах в разделительную таблетку помещен геттер азота – таблетка Ті . Ниже установлен источник углерода – графит марки МГ ОСЧ, затем таблетка серы (S) и металл-катализатор (Fe, FeNi-сплавы, FeCo-

сплавы). Снизу втулка запиралась подложкой из тугоплавких оксидов ZrO₂ и CaO с установленным в неё кристаллом алмаза. Кристалл алмаза экранирован платиной. Собранная таким образом втулка помещена в графитовый нагреватель (рис. 2.5).



Рис. 2.5. 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.

С использованием данной ЯВД в нашей лаборатории были выращены синтетические алмазы с разными физическими свойствами (рис. 2.6).



Рис. 2.6. Синтетические кристаллы алмаза, выращенные в лаборатории №449 в «Кубической» ЯВД.

«Призматическая» ЯВД. Для петрологических опытов и отжига кристаллов алмаза использовали ячейку высокого давления (ЯВД) типа «Призматическая» [Чепуров и др., 2008a; 2011; 2012b; 2013; Федоров и др., 2006; Сонин и др., 2008; 2009; 2010; 2013; 2014; Жимулев и др., 2015а; 2015б]. ЯВД представляет собой призму высотой 23 мм шириной 20,5 мм с усеченными ребрами. Параллельно оси находится отверстие, четвертого порядка куда вставляется нагреватель. Нагревательная система ЯВД состоит из цилиндрического тонкостенного графитового нагревателя, графитовых крышек, устанавливаемых по торцам нагревателя, Мо- дисков, Мо- токовводов. Термопара подведена к исследуемому образцу снизу, её рабочий спай находится в 4 мм от центра нагревателя, а контакты выведены на грани ячейки. Репер давления установлен на гранях ячейки. В ряде экспериментов термопара не использовалась. Принципиальная схема сборки ЯВД «Призматическая» приведена на рис. 2.7. При подготовке к эксперименту все исходные вещества взвешивали на весах ВЛР-200 или ACCULAB V-lmg.



Рис. 2.7. Принципиальная схема ЯВД «Призматическая»:

1 – торцевая таблетка с электрическим контактом; 2 – молибденовый диск; 3 – графитовый нагреватель; 4 – MgO; 5 – исследуемый объем; 6 – контейнер.

2.1.3. Схемы сборки исследовательских ампул

Схема сборки ампул (глава №5)

Вариант №1. В платиновую ампулу помещен титановый диск, сверху установлена прессованная таблетка CaCO₃, затем снова титановый диск. Ампула герметизирована дуговой сваркой. Готовая ампула вставлена во втулку, изготовленную из MgO, по торцам втулки установлены таблетки из MgO. Собранная таким образом втулка установлена в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.8).

Вариант №2. Использована двухампульная методика. Контрольная ампула состоит из двух таблеток графита марки МГ ОСЧ и таблетки из карбонильного железа между ними. Исследуемая ампула состоит из двух таблеток из CaCO₃ и таблетки из карбонильного железа между ними. Ампулы разделены таблеткой из MgO. Сверху и снизу ампулы изолированы от нагревателя таблетками из MgO, а с боков втулкой, изготовленной также из MgO. Собранная таким образом втулка установлена в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.8).

Вариант №3. В центре таблетки из CaCO₃ размещена таблетка из карбонильного железа. Таблетка из CaCO₃ помещена в платиновую ампулу, при этом она изолирована от стенок ампулы футеровкой из W-фольги толщиной 0.2 мм. Платиновая ампула герметизирована дуговой сваркой и затем установлена во втулку, изготовленную из MgO. По торцам втулки вставлены таблетки из MgO. Собранная таким образом втулка установлена в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.8).

Вариант 4. В центре таблетки из смеси CaCO₃ и Ca(OH)₂ размещена таблетка из карбонильного железа. Таблетка из CaCO₃ и Ca(OH)₂ помещена в платиновую ампулу, при этом она изолирована от стенок ампулы футеровкой из W-фольги толщиной 0.2 мм. Платиновая ампула герметизирована дуговой

сваркой и затем установлена во втулку, изготовленную из MgO. По торцам втулки вставлены таблетки из MgO. Собранная таким образом втулка установлена в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.8).

Вариант 5. Данный вариант сборки аналогичен вариантам 3 и 4, отличие только в этом, что таблетка из карбонильного железа помещена в центр таблетки из смеси $MgCO_3$, $Ca(OH)_2$ и SiO₂ (рис. 2.8).

Вариант 6. Смесь, состоящая из MgCO₃, Ca(OH)₂, SiO₂ и карбонильного железа, помещена в титановую ампулу (размеры ампулы: высота 6 мм, диаметр внешний/внутренний 5.0/3.3 мм). Затем титановая ампула вставлена в платиновую. Платиновая ампула герметизирована дуговой сваркой и установлена во втулку, изготовленную из MgO. По торцам втулки вставлены таблетки из MgO. Собранная таким образом втулка установлена в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.8).

Вариант 7. Смесь, состоящая из графита марки МГ ОСЧ, карбонильного железа и природного серпентина из офиолитов Восточного Саяна (Россия), помещена в графитовую ампулу, затем она, в свою очередь, помещена в платиновую ампулу. Платиновая ампула герметизирована дуговой сваркой и установлена во втулку, изготовленную из MgO. По торцам втулки вставлены таблетки из MgO. Собранная таким образом втулка установлена в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.8).



Рис. 2. 8. Схема сборки исследовательских ампул: 1 – таблетка MgO; 2 – втулка из MgO; 3 – металлический титан; 4 – карбонат (CaCO₃ или смесь CaCO₃ с Ca(OH)₂ – вариант №1-4; MgCO₃+Ca(OH)₂+SiO₂ – вариант №5); 5 – платиновая ампула; 6 – графит; 7 – карбонильное железо; 8 – вольфрамовая фольга; 9 – титановая (вариант №6) или графитовая (вариант №7) ампула; 10 – смесь: MgCO₃ + Ca(OH)₂ + SiO₂ + карбонильное железо (вариант№6), смесь графит + карбонильное железо + серпентин (вариант №7).

Схема сборки ампул (глава №6)

Вариант 1.Предварительно взвешанные на весах ВЛР-200, ACCULAB Vlmg кристаллы синтетического или природного алмаза опрессованы в специальной прессформе с порошком MgO, полученный столбик MgO установлен в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис.2.9а).

Вариант 2. Смесь, состоящая из кристаллов синтетических алмазов (фракция 0.25 мм), кристаллов силикатных минералов (гранат, пироксен, оливин фракции 0.25 мм), помещена в платиновую ампулу. После герметизации ампулы дуговой сваркой ампула опрессована в специальной прессформе с порошком MgO. Полученный столбик MgO установлен в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.96).



Рис.2.9. Схема сборки исследовательского объема для отжига:

a) 1 - MgO; 2 - кристалл синтетического или природного алмаза;

б) 1 - MgO; 2 - Pt ампула; 3 – смесь, состоящая из кристаллов синтетических алмазов, кристаллов силикатных минералов (гранат, пироксен, оливин).

Вариант 3. Смесь, состоящая из карбонильного железа и порошка серы, помещена во втулку из MgO. В центре данной шихты размещен синтетический алмаз. По торцам втулки вставлены таблетки из MgO. Собранная таким образом втулка установлена в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.10).



Рис. 2.10. Схема сборки: 1 – таблетка MgO; 2 – втулка из MgO; 3 – смесь порошков карбонильного железа и серы; 4 – кристалл синтетического алмаза.

Вариант 4. Галогенид (NaCl, NaF) или смесь галогенида с щелочным базальтом помещены в платиновую ампулу, сверху установлен кристалл синтетического алмаза. Размещение кристалла алмаза в верхней части ампулы надежно диагностирует наличие или отсутствие расплава шихты в опыте – при образовании расплава кристалл алмаза из-за большей плотности относительно плотности расплава опускается на дно ампулы. После герметизации ампулы дуговой сваркой ампула опрессована в специальной прессформе с порошком MgO. Полученный столбик MgO установлен в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.11).



Рис. 2.11. Схема сборки исследовательского объема для экспериментов по устойчивости алмаза в галогенидных (галогенид-силикатных) расплавах при высоких Р-Т параметрах:

1- MgO; 2 – платиновая ампула; 3 – кристалл синтетического алмаза; 4 – галогенид (галогенид-силикатная смесь).

Схема сборки ампул (глава №7)

Вариант №1. Смесь, состоящая из графита марки МГ ОСЧ, карбонильного железа и зерен оливина, помещена во втулку из MgO. По торцам втулки вставлены таблетки из MgO. Собранная таким образом втулка установлена в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.12а).

Вариант №2. Смесь, состоящая из графита марки МГ ОСЧ и зерен оливина, помещена во втулку из MgO. Сверху на данную смесь установлена таблетка из карбонильного железа. По торцам втулки вставлены таблетки из MgO. Собранная таким образом втулка установлена в графитовый нагреватель, который, в свою очередь, помещен в ЯВД (рис. 2.12б).



Рис. 2.12. Схема сборки исследовательских ампул: 1 – таблетка MgO; 2 – втулка из MgO; 3 – зерна оливина; 4 – смесь порошков карбонильного железа и графита; 5 – таблетка из карбонильного железа; 6 – порошок графита.

После экспериментов образцы в виде цилиндра распиливали вдоль оси и полировали.

2. 2. Измерение и контроль давления и температуры

Контроль давления

Для определения давления в рабочих ЯВД многопуансонных аппаратов широко применяют точки фазовых переходов веществ, имеющих значение международных стандартов [Чепуров и др., 1989; 1997]. В наших исследованиях использовался порошок полупроводникового соединения PbSe с минимумом электросопротивления при 4.0 ГПа [Шипило и др., 1978]. Калибровку ячеек проводили при комнатной температуре, изменение сопротивления электрического тока фиксировали универсальным омметром Щ34.

На основе полученных данных для каждого типа ЯВД была построена зависимость давления от внешнего усилия. Поправку на возрастание давления в ЯВД при нагревании вследствие термического расширения вещества ячейки осуществляли методом ДТА, основанном на плавлении двух веществ с разным наклоном линий плавления в Р-Т координатах [Сонин, Сокол, 1983]. Кроме того, во всех типах ЯВД, применяемых нами, был проведен синтез алмаза, поэтому дополнительными реперными данными служила линия фазового перехода графит-алмаз [Kennedy and Kennedy, 1976]. Для опытов при более низких давлениях для дополнительной калибровки использовали линию фазового перехода кварц-коэсит [Mirwald, Massonne, 1980; Бабич и др., 1998]. Наличие той или иной фазы в образце определяли рентгенографическим анализом.

Точность определения давления оценивали в +/-0,2ГПа.

Контроль температуры

Определение температуры в рабочей зоне ячеек проводили PtRh6/PtRh30 термопарой, рабочий спай которой располагался непосредственно под образцом и изолировался от него порошком MgO. На показания термопары оказывает влияние большое число факторов, причем некоторые из них трудно учесть. Наиболее надежным способом определения температурных поправок является

калибровка термопары по точкам плавления реперных веществ при стандартных условиях проведения экспериментов. Контроль в показаниях термопары осуществляли по точкам плавления чистых металлов (Au, Ag, Cu, Ni Pt) с поправкой на давление [Тонков, 1979].

Некоторую сложность вызывало определение температуры в экспериментах со сверхвысокими Р-Т параметрами, в которых температура достигала 2000°С. Поэтому, используя показания термопары, была построена кривая зависимости температуры до 1500°С в ЯВД от мощности, подаваемой на нагреватель, а затем кривая была экстраполирована до 2000°С. Дополнительными данными в этом графике являлись точки плавления Pt, Rh [Тонков, 1979].

Точность измерения температуры в экспериментах при T<1500°C составила +/-20°C, а при T~2000°C - +/-50°C.

2.3. Исходные вещества

Алмазы

В экспериментах по отжигу силикатных и оксидных включений в алмазах использовали природные и синтетические кристаллы алмаза, а в экспериментах по растворению алмазов в различных средах применяли только синтетические кристаллы алмаза без видимых включений и дефектов. Выбор синтетических кристаллов обусловлен отсутствием на них морфологических скульптур, характерных для природных алмазов.

Синтетические кристаллы алмаза были выращены на аппаратах высокого давления типа «разрезная сфера» методом перекристаллизации углерода с источника на затравку [Чепуров и др., 1999]. Технология выращивания монокристаллов алмаза была разработана в КТИ МК СО РАН в лаборатории «Экспериментальной минералогии алмаза» под руководством А. И. Чепурова [Чепуров и др., 1997].

Металлы-катализаторы, вещества и реактивы

В качестве металлов-катализаторов использовали железо карбонильное, железо марки AMRCO, кобальт марки К0, никель марки НПА-1, железоникелевый сплав Инвар 36Н. Для получения разных по составу железо-никелевых и железо-кобальтовых составов-катализаторов применяли наборные таблетки из железа и никеля, железа и кобальта, образование единого сплава осуществлялось в ходе проведения эксперимента.

На разных стадиях исследования в экспериментах применяли следующие вещества и реактивы: титан (BT1-00), графит (МГ ОСЧ), серу (ЧДА), NaCl (Ч), NaF (ЧДА), CaCO₃(ЧДА), MgCO₃(ЧДА), Ca(OH)₂ (ЧДА), SiO₂ (ОСЧ).

Силикатные составы

Природный щелочной базальт состава: SiO₂-47,0 (мас.%); TiO₂-2,20; Al₂O₃-16,30; Fe₂O₃-3,89; FeO-8,12; MnO-0,15; CaO-6,40; MgO-4,55; Na₂O-5,69; K₂O-5,0; п.п.п.-0.54; ∑-99,82. (Любезно предоставлен А. Агафоновым).

Серпентин. Химический состав серпентина (мас. %): SiO₂ – 41.53; TiO₂ – 0.02; Al₂O₃ – 0.95; Fe₂O₃ – 2.74; MnO – 0.14; MgO – 42.15; CaO – 0.05; Na₂O – 0.30; K₂O – 0.02; P₂O₅ – 0.00; ппп – 12.42; сумма – 100.32 (состав определен методом РФА).

Оливин из нодуля шпинелевого лерцолита базальтоидов Монголии. Фракция размером около 0.5 мм. Состав оливина: SiO₂ 40.47; TiO₂ 0.01; Cr₂O₃ 0.04; FeO 9.00; MnO 0.14; MgO 49.62; CaO 0.04; NiO 0.41; сумма 99.96 (мас. %).

2.4. Методы исследования

Оптические методы исследования

Оптическое изучение образцов до и после опытов проводили на микроскопах МБС-10, МС-2 ZOOM, МБИ-15, электронном микроскопе LEO 1430VP. Фотографии образцов сделаны на микроскопах МС-2 ZOOM, МБИ-15, LEO 1430VP.

Гониометрические исследования кристаллов проводили фотометодом в цилиндрической камере. Установку кристаллов проводили на двукружном отражательном гониометре ZRG-3.

Спектральный анализ кристаллов алмаза

Спектры пропускания алмазов получены на спектрофотометре Shimadzu UV2401PC в УФ-видимой ближней области спектра и ИК-Фурье-спектрометре Infralum 801 в средней ИК-области. Часть исследования было проведено на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex-70, согласованном с микроскопом Hyperion 2000, анализ спектров производили с помощью специализированной программы IR`nDi_v07m05, по методике [Бабич, 2012].

Рентгенографический анализ проводили на аппаратах ДРОН-3; УРС-55: камера РКД-57, «Гондольфи».

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL-9900XP (Thermo Electron Corporation) по методике [Карманова, Карманов, 2011].

Ряд образцов был изучен в аншлифах с помощью *сканирующего* электронного микроскопа MIRA LMU с энергодисперсионным детектором ЭДС INCA Energy 350 дм определения количественного химического состава минералов. На образцы, в зависимости от исследования, напыляли углерод (С) или хром (Сr).

Хроматографический анализ проводили в лаборатории Термобарогеохимии №436 ИГМ СОРАН. Были выполнены следующие анализы: газовой фазы, образовавшейся в продуктах реакций в герметичных платиновых ампулах; анализ газовой фазы, извлеченной из кристаллов алмаза.

Хроматографический анализ газовой фазы в платиновых ампулах осуществлялся по следующим методикам: более ранние эксперименты обрабатывались по методике I, затем с поступлением более современного оборудования изучение газовой фазы шло по методике II.

I. Хроматографический анализ проводили на установке, состоящей из двух хроматографов ЛХМ-80, включенных последовательно. После прогрева до 150°C контейнер (ампула) вскрывается пробойником и освободившиеся газы увлекаются гелием на анализ [Осоргин, 1990; Осоргин и др., 1995]. После вскрытия образец последовательно прокаливали (по 10 минут) в атмосфере Не при температуре 200, 600, 800°C, с последующим хроматографическим анализом выделившейся газовой фазы. Предел обнаружения газов для методики в целом составляет: CO_2 , O_2 , N_2 . C_2 , - 5·10⁻⁵ мг; H_2 , CO, CH_4 - 1·10⁻⁴ мг; C_3 - 2·10⁻⁴ мг; H_2O - 4·10⁻⁴ мг.

II. Анализ газовой смеси выполнен на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific (USA) DSQ II MS / Focus GC. Pt-капсулы вскрывали пробойником в специальном устройстве, включенном в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой. Колонка прогревалась при 140 °C в течение 90 мин в токе газа-носителя (He, чистота 99.999%). Разделение пробы на компоненты осуществлялось в газовом хроматографе на капиллярной колонке Rt-Q-BOND (Restek, USA). Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения образца. Интерпретация хромато-масс-спектрометрических данных с идентификацией пиков и выделением из перекрывающихся пиков отдельных компонентов проводилась с использованием программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) версии 2.66 по библиотекам масс-спектров NIST'08 [NIST/EPA/NIH 2008] с помощью программы NIST MS Search версии 2.0, при этом использовались стандартные параметры поиска [Сонин и др., 2014; Tomilenko et al., 2015].

Хроматографический газовой фазы, вылелившейся анализ ИЗ хромато-масс-спектрометре синтетических алмазов, выполнен на Thermo Scientific (USA) DSQ II MS / Focus GC. Кристаллы синтетического алмаза размещали в специальном устройстве, соединенном с хроматографом. Процедура подготовки к анализу образца исключает его контакт с какими-либо растворителями и иными возможными загрязнителями. Для вытеснения атмосферных газов систему продували гелием (Не, чистота 99.999%), затем нагревали до 150° С. Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения образца. выделившиеся ИЗ Газы, алмазов, вследствие разрушения законсервированных в них флюидных включений, в токе гелия поступали на хроматограф. Разделение пробы на компоненты осуществлялось в газовом хроматографе на капиллярной колонке Rt-Q-BOND (Restek, USA). Ввод газовой смеси, извлеченной из образца при его ударном разрушении, осуществлялся в онлайн режиме в токе гелия без концентрирования, включая криофокусировку.

В газовой фазе, выделившейся из кристаллов алмаза, представлялось возможным анализировать содержание H₂O, CO₂, CO, H₂, N₂, CH₄, C₂H_n, C₃H_n, C₄H_n, тяжелые углеводороды, H₂S, SO₂ [Осоргин и др., 1995; Chepurov et al., 1999] Чтобы избежать реакций газовой фазы с алмазом или в самой газовой фазе при высоких температурах [Чепуров и др., 1997], температуру анализа ограничили 150°C.

Химическая обработка образцов

Для растворения металла-каталлизатора использовали смесь кислот HNO_3 и H_2SO_4 .

От силикатных фаз кристаллы алмаза очищали в плавиковой кислоте в присутствии небольшого количества H₂SO₄. Для растворения графита кристаллы обрабатывали окислительной смесью, состоящей из K₂CrO₇ и H₂SO₄. После химической обработки кристаллы промывали дистиллированной водой и высушивали.

91

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

3.1. Включения сульфидов в природных алмазах

Сульфидные включения в алмазах из кимберлитов являются одним из самых распространенных типов включений в природных алмазах, обнаружены они также в мантийных ксенолитах эклогитов и перидотитов из различных месторождений [Sharp, 1966; Соболев, 1974; Harris, Gurney 1979; Ефимова и др., 1983; Meyer, 1987; Буланова и др., 1990; Bulanova et al., 1996; Daniels and Gurney, 1999; Viljoen, 1999; Westerlund et al., 2004; Anand et al., 2004; Clement et al., 2008; Aulbach et al., 2009; Smit et al., 2010; Palot et al., 2013]. Они найдены также в микроалмазах метаморфических комплексов сверхвысоких давлений [Hwang et al., 2001; 2005]. По данным Булановой, минеральные сингенетические включения из якутских алмазов эклогитовой и ультраосновной ассоциаций можно расположить в следующей последовательности (по убыванию). Эклогитовая ассоциация: сульфиды-омфациты-рутил-гранат-коэсит, кианит, корунд, санидин. Ультраосновная ассоциация: сульфиды-хромиты-оливины(+энтсатит)-гранатыклинопироксены-ильменты [Буланова и др., 1990].

Наиболее распространенной формой сульфидных включений в алмазах являются хорошо ограненные, реже – частично округлые, с элементами огранки. В целом, как и для сингенетических включений силикатов и окислов, для сульфидов характерно подчинение их формы морфологии алмаза-«хозяина» [Буланова и др., 1990]. Сульфидные включения почти всегда сопровождаются дисковидными трещинами в алмазе, заполненными мелкодисперсным сульфидным веществом [Harris, Gurney, 1979; Ефимова и др., 1983]. Для большинства включений сульфидов также характерны и некоторая рыхлость, наличие каверн и неплотный контакт с кристаллом-«хозяином».

Сульфидные включения в алмазах обычно представлены следующими составами: однофазными (по убыванию) – пирротином, железоникелевым моносульфидным твердым раствором, реже – пентландитом или виоларитоподобной фазой. Полифазные включения обычно представлены ассоциацией пирротин+/-пентландит+/-халькопирит или виоларитоподобной фазой, реже встречаются пирит, джерфишерит [Буланова и др., 1990].

Сульфиды из алмазов ультраосновного парагенезиса, как правило, имеют содержание Ni от 13 мас. % и более, а сульфиды эклогитовых алмазов содержат менее 10 мас.%. [Ефимова и др., 1983; Deines, Harris, 1995; Aulbach, et al., 2009; Palot et al., 2013]. Необходимо отметить, что сульфиды алмазов эклогитового парагенезиса имеют относительно низкое содержание Os и высокое Re, в то время как для сульфидов из перидотитовых алмазов характерно более низкое содержание Re и высокое Os [Pearson et al., 1999; Westerlund et al., 2004, 2006; Smit et al., 2010].

Включения сульфидов помимо кристаллов алмазов обнаружены во всех ксено- и фенокристах минералов кимберлитовых пород: оливине, гранате, ильмените и цирконе [Буланова и др., 1990].

Сульфиды представлены также и в алмазоносных ксенолитах перидотитов и эклогитов из алмазоносных трубок, однако их количество в алмазах все же выше, по сравнению с ксенолитами [Соболев, 1983].

В зависимости от состава ксенолита меняется и ассоциация сульфидов – так, для эклогитов (трубки Удачная, Мир, Сытыканская) характерна ассоциация пирротин+/-пентландит+/- халькопирит+/-джерфишерит, распространен пирит. Зафиксированы железоникилевый моносульфидный твердый раствор, самородное железо. Преобладающим сульфидом является пирротин. При этом исследователями не было выявлено существенных различий в фазовом составе или химизме сульфидов из различных типов мантийных эклогитов [Буланова и др., 1990]. Для ксенолитов ультраосновного состава характерен значительно меньший набор сульфидных минералов и количество полифазных ассоциаций. Наиболее частая из них – пентландит-джерфишерит, относительно редок пирротин и в единичных образцах обнаружен моносульфидный твердый раствор [Буланова и др., 1990].

Таким образом, широкое распространение сульфидов в виде включений, как в алмазах, так и в минералах спутниках алмаза свидетельствует о том, что сульфиды играют важную роль в генезисе алмаза. Между тем, до сих пор нет однозначной гипотезы, объясняющей роль сульфидов в генезисе алмазов. Одни исследователи [Marx, 1972; Haggerty, 1986; Буланова и др., 1990; Bulanova, 1995] полагают, что наличие сульфидов в алмазах доказывает гипотезу образования природных алмазов из расплава сульфидного состава в процессах природного алмазообразования в мантии Земли. В то время как по мнению других авторов, сульфиды были включены в природные алмазы в результате избирательного захвата сульфидного расплава растущими кристаллами алмазов [Ефимова и др., 1983].

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-С [Wentorf, 1974; Чепуров и др., 1994а; Литвин и др., 2002; Пальянов и др.2003; Шушканова, Литвин, 2005а; 2008]. (Подробнее рассмотрено в главе Литературный обзор). Было установлено, что при давлении 5-6 ГПа и температурах 1200-1600°С в сульфидных расплавах кристаллизуется только графит. Для синтеза и роста кристаллов алмаза в сульфидном расплаве требуются более высокие температуры и давления (табл. 3.1). С другой стороны, геологически обоснованным интервалом давлений И температур ДЛЯ алмазаобразования являются давления 5-6 ГПа и температуры порядка 1300-1400°C.

Минимальные Р-Т параметры синтеза алмаза (спонтанная кристаллизация) в присутствии сульфидного расплава

Шихта	Р, ГПа	T, ℃	Источник
Cu ₂ S; ZnS; FeS	> 6,0	> 1600	Wentorf, 1974.
Fe _{0,255} Ni _{0,255} S _{0,49}	> 6,5	> 1700	Чепуров и др., 1994.
(Fe,Ni) ₉ S ₈ **	7,5	1600	Пальянов и др., 2003
CuFeS ₂ ; FeS; (Fe,Ni) ₉ S ₈ ; CuS; Ag ₂ S	6-8	1450-1500	Литвин и др., 2002.
Fe _{1-x} S	6,7	1660	Шушканова Литвин , 2005а.
(Fe,Ni) ₉ S ₈ [*] ; FeS	≥7,5	≥ 1600	Pal'yanov et al., 2006.
$MgCO_3 - SiO_2 - Al_2O_3 - FeS^*$	6,3	≥ 1600	Pal'yanov et al., 2007.
FeS	6,0-7,1	1515-1665	Шушканова Литвин, 2008.

Примечания: ^{*} - ниже указанных Р-Т параметров отмечали только незначительный нарост на алмазные затравки, но синтез алмаза не наблюдался; ^{**} - в опытах при более низких Р-Т параметрах даже длительностью до 65 ч синтез алмаза не наблюдался.

Таким образом, не охваченной экспериментами по синтезу и росту алмазов осталась только доэвктектическая 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.

3.2. Кристаллизация алмаза в металл-сульфид-углеродных системах 3.2.1. Эксперименты по росту алмаза в системе Fe-Co-S-C

Эксперименты в системе Fe-Co-S-C проводили при P-5.5 ГПа, температуре 1300°C, продолжительностью 5-48 ч (табл. 3.2). Максимальное количество введенной серы в систему не превышало 25 мас.%. Во всех экспериментах в ампулу вводили геттер азота – титан (рис. 2.4).

Было установлено, что при добавлении в систему серы более 14 мас.%. синтеза и роста алмаза не происходит. В экспериментах с меньшим содержанием серы были выращены бесцветные и светло-желтые кристаллы массой 0.1-0.8 карат. Кристаллы имели октаэдрический габитус с дополнительными гранями куба, ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдра (рис. 3.1). По данным ИКспектроскопии, алмазы, выращенные с геттером азота титаном, относятся к типу малоазотных, с концентрацией азота менее 40 ppm, близкие к типу IIa (рис. 3.2).

В объеме кристаллов присутствовали металл-сульфидные включения. Предположено, что состав включений в алмазах соответствует составу ростовой среды.

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

Номер опыта	Исходный состав шихты, мас.%		Геттер Время, азота ч		Синтез алмаза из графита	Рост алмаза на затравку	
2-39-08	41.5	56.0	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	43.0	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	+	+

Примечания: *- охлаждение эксперимента 3 ч; **- охлаждение эксперимента 24 ч.



Рис. 3.1. Кристалл алмаза, выросший на затравку (система Fe-Co-S-C, опыт № 2–5–09).



Рис.3.2. Спектры поглощения кристалла алмаза в ИК области, опыт № 2-41-08.

Во всех опытах с серой в шихте обнаружен перекристаллизованный графит. Его кристаллизация совместно с алмазом, вероятно, связана с проявлением графит-продуцирующих свойств сульфидного расплава [Wentorf, 1974; Пальянов и др., 2005]. Данное явление требует дополнительных исследований.

Результаты исследования составы шихты приведены в табл. 3.3. В системе Fe-Co-S составы лежали вблизи направления Fe/(Fe+Co) = 0.44 с разным содержанием серы в интервале от 21.9 до 37.2 ат.%. Ранее [Wyszomirski, 1980] были отмечены трудности изучения фазовых отношений в богатой металлом части этой системы, поэтому фазовые поля были построены схематично.

Опыт№ 2-3-09

В наиболее богатом серой образце микроструктура представлена крупными первичными включениями (Fe,Co)-mss (атомное отношение Fe/(Fe+Co) = 0.58) в многофазной матрице. Мелкий размер зерен ($\leq 1-2$ мкм) не позволил определить состав каждой из фаз в смеси, но можно предположить, что она состоит из дендритов mss (темно-серый цвет на рис. 3.3), глобул Fe-Co-сплава. (белый цвет на рис. 3.3) и включений кобальтового пентландита Co₉S₈. Средний состав смеси, по структуре похожей на стержневую эвтектику, богат кобальтом (атомное отношение Co:Fe = 1.5, S = 37.2 ат.% (табл. 3. 3).



Рис. 3.3. Микроструктура закаленного обр. 2–3–09 (а, б) состоит из крупных первичных выделений mss (Fe,Co)S (темно-серые зерна) с более светлой каймой (ее ширина ≤ 1 мкм, т.е. состав определить невозможно). Зерна светло-серой фазы представляют собой структуру распада очень мелких фаз размером <<1мкм, ее средний состав (мас.%): S=22,74, Co=44,28, Fe=33,28, сумма = 100,28. Между зернами этой фазы находятся тонкозернистые эвтектические (размер зерен ≤ 1 мкм) срастания, возможно, сплава Fe₂Co₃ (белые глобулы) с mss (Fe,Co)S (темно-серые дендриты) и серой фазой примерного состава (Fe,Co,C)₉S₇.

Опыт № 2-2-09

В шлифе микроструктура представлена следующим образом: крупные светлые кристаллы (Fe,Co)-карбида, в состав которого входит около 6 мас.% С, полосы светло-серого цвета сплава состава Fe_2Co_3 , в промежутках между этими фазами – эвтектика, состоящая из округлых кристаллов mss в матрице из включений Fe_2Co_3 в непрерывной матрице mss (рис. 3.4). Средний состав стержневой эвтектики богат серой (48.2 ат.%) и имеет примерно равное атомное отношение Fe/Co (табл. 3.3).



а

б

Рис. 3.4. Микроструктура стержневой эвтектики в медленно охлажденном обр. № 2–2– 09 (а,б). Ее фазовый состав (а): карбид железа (FeCo)₃C - светло-серые пластинчатые включения и Fe₂Co₃ - самые светлые дендриты, (Fe,Co)S- темно-серые дендриты. Тонкие эвтектические срастания (б) представлены включениями Fe₂Co₃ в матрице (Fe,Co)S. Средний состав эвтектических срастаний (мас.%): S=34,24, Co=33,45, Fe=32,36 (сумма = 100,05).

Опыты №№ 2-5-09, 2-6-09

Фазовый состав и микроструктуры образцов №№ 2–5–09 и 2–6–09 схожи (рис. 3.5, 3.6), так как их исходные составы близки (табл. 3.3). Значительную часть занимают светлые кристаллы сплава Fe_2Co_3 и светло-серые пластинчатые включения (Fe,Co)-карбида. Между ними расположены зерна mss с микронными включениями фазы, возможно, кобальтового пентландита. Состав mss богат Fe (атомное отношение Fe/Co \approx 1.4). Состав включений в mss не удалось определить,

так как к сульфидам приурочены включения углерода, они попадают в анализируемое пятно и суммы таких анализов составляют около 80 мас.%.



Рис. 3.5. Тонкозернистая микроструктура стержневой эвтектики в образце № 2–5–09. Оценка составов позволяет диагностировать в смеси 4 фазы. Это карбид (FeCo)₃C - светлосерые пластинчатые включения и Fe₂Co₃ - самые светлые глобулы и два сульфида: (Fe,Co)Sтемно-серые дендриты и фаза примерного состава (Fe,Co,C)₉S₇ – серая матрица.



Рис. 3. 6. Крупнозернистая микроструктура обр.№ 2–6–09. Карбид (Fe,Co)3C - светлосерые преимущественно вытянутые включения и Fe₂Co₃ – крупные белые включения в сульфидной матрице, состоящей из смеси mss (Fe,Co)S и фазы примерного состава (Fe,Co,C)₉S₇ (достоверно определить ее состав не удалось).

Таблица 3.3

Номер	Исходный		Состав фазы, мас.%, (ат.%)				
UIBITa		Продукты					
	мас. /0, (ат.%)	опыта	S	Со	Fe	Сумма	
	Fe - 35.2 (31.97)	mss	35.87 (49.92)	32.51 (24.62)	31.86 (25.46)	100.24	
2–2–09	Co - 47.9 (41.24)	Fe ₂ Co ₃	0.21 (0.38)	61.77 (59.98)	38.68 (39.64)	100.66	
	S - 16.9 (26.79)	(Fe,Co)- карбид	0.16	46.79	47.02	93.97	
		Эвтектическая смесь	34.24 (48.20)	33.45 (25.65)	32.36 (26.15)	100.05	
2-3-09	Fe - 32.21 (27.74)	Mss	35.95 (50.09)	27.84 (21.11)	36.01 (28.80)	99.80	
	Co - 43.02 (35.11)	Эвтектическая смесь	24.79 (37.18)	46.24 (37.74)	29.11 (25.08)	100.14	
	S - 24.77 (37.15)	(Fe,Co) _{1.9} -S	22.74 (34.49)	44.26 (36.53)	33.28 (28.98)	100.28	
		(Fe,Co)- карбид	н. о.*				

Фазовый и химический состав ростовой шихты системы Fe-Co-S-C

Окончание табля	ИЦЫ	3	.3
-----------------	-----	---	----

	Fe - 36.84 (34.17)	mss	34.48 (48.19)	32.94 (25.04)	33.37 (26.77)	100.79
2-5-09	Co - 49.15 (43.20)	Fe ₂ Co ₃	0.27 (0.48)	61.37 (60.12)	38.13 (39.40)	99.77
	S - 14.01 (22.63)	(Fe,Co)- карбид	н. о.*			
	Fe - 37.34 (34.76)	(Fe,Co)- карбид	0.17	44.86	49.32	94.35
2-6-09	Co - 49.17 (43.37)	Fe ₂ Co ₃	0.27 (0.48)	60.61 (58.56)	40.18 (40.96)	101.06
	S - 13.49 (21.87)	mss	36.29 (50.08)	28.12 (21.11)	36.37 (28.81)	100.78

Примечание: *н. о. - составы не определяли

Таким образом, основными фазами ростовой системы (после опыта) являлись: эвтектическая смесь, моносульфидный твердый раствор, возможно, кобальтовый пентландит Co₉S₈, (Fe,Co)-карбид.

3.2.2. Эксперименты по росту алмаза в системе Fe-Ni-S-C

Эксперименты в системе Fe-Ni-S-C проводили при P-5.5 ГПа, температуре 1300 +/-25 °C продолжительностью 7.5-44 ч (табл. 3.4). Эксперименты проводились по двухампульной методике с контрольным образцом (рис. 2.5). В результате исследования было установлено, что при добавлении в систему серы более 14 мас.%, синтеза и роста алмаза не наблюдается. В экспериментах с меньшим содержанием серы были выращены светло-желтые кристаллы массой 0.1-0.8 карат. Кристаллы имели октаэдрический габитус с дополнительными гранями куба, ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдра. На рис. 3.7 представлена исследовательская ампула с кристаллом алмаза.

В объеме кристаллов присутствовали металл-сульфидные включения. Во всех опытах с серой в шихте обнаружен перекристаллизованный графит. Отмечено, что с увеличением исходной серы в системе в продуктах опыта возрастает и количество перекриталлизованного графита.



Рис. 3.7. Исследовательская ампула, опыт № 2–10–09. Вид со стороны подложки: 1-кристаллы графита; 2- «отпечаток» затравочного кристалла алмаза; 3- выросший кристалл алмаза; 4- металл-сульфидная шихта.

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

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	+	+	+

Примечания: ^{*}В качестве металла-катализатора использовали железоникелевый сплав (никель 36%); ^{**}Сера из исследовательской ампулы попала в контрольную ампулу, произошло перемешивание составов.

В результате исследований в металл-сульфидном образце были выделены следующие фазы:

Моносульфидный твердый раствор (mss) присутствует в виде дендритов и округлых зерен. Его состав богат Fe и слабо изменяется по содержанию Ni, а атомное отношение Σ Me/S близко к 1 (табл. 3.5). Рентгенофазовый анализ (табл. 3.6) показал, что структура mss аналогична структуре гексагонального пирротина (пр. гр. P6₃/mmc) [Durazzo, Taylor, 1982].

Высокотемпературный пентландит (hpn) представлен богатой никелем фазой среднего состава Ni = 38.24 ± 0.94 , Fe = 19.6 ± 0.87 , S = 42.15 ± 0.38 (hpn). Данные ряда авторов [Kullerud 1963; Федорова, Синякова 1993; Karup-Moller, Makovicky 1995] свидетельствуют о том, что hpn является высокотемпературным хизлевудитовым твердым раствором (Fe_zNi_{1-z})_{3+ δ}S₂ (hzss) и кристаллизуется из расплава, а пентландит образуется в результате твердофазного процесса при T~600-622°C по перитектоидной реакции mss+hpn \rightarrow pn. По данным [Sugaki, Kitakaze, 1998]. пентландит существует модификаций: В виде двух высокотемпературной (hpn) и низкотемпературной (pn). Модификация hpn кристаллизуется из расплава, а рп образуется из hpn в результате фазового 615-584°C. перехода, протекающего температурном интервале В Высокотемпературный hpn - незакаливаемая фаза, и при понижении температуры в нем происходят эвтектоидные превращения с образованием ассоциаций, содержащих низкотемпературный пентландит с пирротином, тэнитом, низкотемпературным хизлевудитом или годлевскитом (в зависимости от состава) 1993]. В [Федорова, Синякова, наших образцах hpn распадается на мелкозернистую смесь, при этом состав отдельных фаз установить очень сложно, так как их размер находится ниже разрешения метода рентгеноспектрального микроанализа. Тем не менее, на рентгенограммах образцов присутствуют дифракционные принадлежат пики, которые пентландиту, обладающему кубической кристаллической структурой (пр. гр. Fm3m) [Ramajani, Prewitt, 1975]
(табл. 3.6). По-видимому, пентландит образует матрицу с микронными включениями не диагностированных фаз (рис. 3.8).

Тенит (tn) на микрофотографиях образцов представлен светлыми кристаллитами. Во всех образцах (кроме № 2–18–09) он обогащен железом (Fe_{61.6±0.8}Ni_{38.3±0.8}S_{0.1}). В образце с бедным содержанием серы крупные кристаллы tn состава Fe_{49.4}Ni_{49.3}S_{1.3} занимают большую часть шлифа (рис. 3.8г). Исследование растворимости серы в железе и никеле при T = 600°C показали, что она весьма мала и составляет, по-видимому, менее 0.01 ат.% [Hansen, Anderko 1958], растворимость серы в твердых растворах железо-никель при этой температуре, по данным работы [Синякова, Косяков, 2001], составляет 0.25 ат.%. В настоящей работе минимальное содержание серы 0.1 ат.% присутствует в богатом железом тените, а максимальное 1.3 ат.% - в тените, в котором атомное отношение Fe:Ni = 1. Согласно рентгеновским данным (табл. 3.6), тенит имеет кубическую структуру (пр. гр. Fm3m).

(Fe,Ni)-карбид присутствует в виде изометричных микронных глобул, соединенных в цепочки, секущие образец, пластинок и дендритов шириной до 20 µm и длиной до 100 µm (рис. 3.8). В богатых серой образцах он образует мелкие глобулы, соединенные в цепочки, секущие образец. В бедном серой образце № 2–18–09 эта фаза (~25 об.%) присутствует в виде крупных дендритов, нередко в срастаниях с tn. Точный состав этой фазы не определен, т.к. сумма анализов ~93 мас.% (табл. 3.5).



Рис. 3.8. Микрофотографии структур образцов системы Fe-Ni-S-(C), полученные в обратно-рассеянных электронах.

(a) – № 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.

Таблица 3.5

Фазовый и химический состав ростовой шихты системы Fe-Ni-S-C

№ опыта	Исходный	Продукты	Co	остав фазы	, мас.%, (а	ит.%)
	мас.%,(ат.%)	опыта	S	Fe	Ni	Сумма
	Fe - 47.98 (40.93)	mss	36.56 (50.63)	55.63 (44.22)	6.81 (5.15)	99.00
2-13-09	Ni - 27.01 (21.92)	tn	0.08 (0.14)	60.47 (61.56)	39.54 (38.30)	100.09
	S - 25.01 (37.15)	hzss	29.53 (42.38)	25.02 (20.61)	47.23 (37.01)	101.78
		(Fe,Ni)- карбид	н. о.*			
	Fe- 51.07 (44.96)	mss	36.05 (50.64)	54.39 (43.86)	7.17 (5.50)	97.61
2-14-09	Ni-28.72 (24.06)	tn	0.07 (0.13)	61.29 (62.45)	38.61 (37.42)	99.97
	S - 20.21 (30.98)	hzss	29.62 (42.51)	23.29 (19.18)	48.86 (38.31)	101.77
		(Fe,Ni)- карбид	н. о.*			
	Fe- 53.99 (49.04)	mss	35.81 (49.66)	54.46 (43.37)	9.20 (6.97)	99.47
2-12-09	Ni-30.40 (26.27)	tn	0.06 (0.11)	59.66 (60.77)	40.38 (39.12)	100.10
	S - 15.61 (24.69)	hzss	29.38 (42.06)	22.68 (18.64)	50.29 (39.30)	102.35
		(Fe,Ni)- карбид	0.14	79.08	11.94	91.16

Окончание таблицы 3.5

	Fe- 59.36	mss	н. о.*			
2-18-09	(57.20) Ni-33.37 (30.60) $S - 7.27$ (12.20)	tn (Fe,Ni)- карбид	0.74 (1.32) 0.0	47.86 (49.38) 78.67	50.23 (49.30) 14.91	98.83 93.58

Примечание: ^{*}н. о. - составы не определяли. В образце из опыта 2–18–09 присутствовала эвтектическая смесь mss+tn. Во всех образцах зарегистрирован углерод.

Таблица 3.6

Результаты рентгенофазового анализа образцов № 2-13-09 и № 2-14-09

Обр. 2—1	3–09	Обр. 2–14	4–09	ms	s (1)	tr	n (2)	С	(3)	pn	(4)
d (Å)	Ι	d (Å)	Ι	d (Å)	Ι	d Å)	Ι	d (Å)	Ι	d (Å)	Ι
5.74	9	5.74	8	-	-	-	-	-	-	5.78	30
3.36	24	3.35	4	-	-	-	-	3.350	100	-	-
2.99	41	2.99	36	2.980	51	-	-	-	-	3.03	80
2.90	4	2.91	5	2.903	8	-	-	-	-	2.90	40
2.66	34	2.66	31	2.652	56	-	-	-	-	-	-
-	-	2.39	4	-	-	-	-	-	-	2.30	30
2.08	100	2.08	100	2.083	100	2.08	100	-	-	-	-

2.02	9	2.01	11	-	-	-	-	2.03	17	1.981	50
1.80	14	1.80	15	-	-	1.80	80	-	-	1.775	100
1.726	22	1.727	21	1.722	34	-	-	-	-	-	-
1.676	4	1.673	5	-	-	-	-	1.678	6	-	-
-	-	1.623	4	-	-	-	-	1.612	17	-	-
-	-	-	-	1.492	2	-	-	-	-	-	-
1.450	5	1.449	5	1.452	5	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1.444	5	-	-	1.415	10	-	-
1.329	9	1.329	8	-	-	-	-	1.371	17	1.307	20
1.277	7	1.271	7	-	-	1.270	50	1.230	6	1.255	20
1.109	5	1.109	5	-	-	-	-	1.155	8	-	-
1.083	7	1.083	6	-	-	1.083	80	_	-	-	-

Окончание таблицы 3.6

Примечания: (1) - ASTM Card 50-1788, (2) - ASTM Card23-297, (3) - ASTM Card13-148, (4) - ASTM Card 8-90.

Таким образом, основными фазами ростовой системы (после опыта) являлись: моносульфидный твердый раствор (mss), высокотемпературный пентландит (hpn), тенит (tn), (Fe,Ni)-карбид и графит (C).

3.2.3. Эксперименты по росту алмаза в системе Fe-S-C

Эксперименты в системе Fe-S-C проводили при P-5.5 ГПа, Т - 1350°C продолжительностью 21-24 ч (табл. 3.7). Эксперименты проводились по двухампульной методике с контрольным образцом (рис. 2.5).

Таблица 3.7

Условия и результаты экспериментов по росту алмаза в системе Fe-S-C T=1350°C (±25°C) и P=5,5 ГПа (±0,2 ГПа)

Номер опыта	Fe мас.%	S мас.%	Время, ч	Синтез алмаза из графита	Рост алмаза на затравку	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	-	-	-

Примечание: * в продуктах опыта присутствовал перекристаллизованный графит

В результате экспериментов были получены кристаллы октаэдрического габитуса, сильно трещинноватые, с включениями ростовой матрицы. После растворения в кислоте ростовой матрицы, целыми были извлечены только светло желтые кристаллы, выращенные в системе Fe-C (рис 3.9). Целых кристаллов, выращенных в системе Fe-S-C, извлечь не удалось – только фрагменты (рис. 3.10, 3.12), при этом фрагменты кристаллов имели сероватобелый цвет.

На рис. 3.11 представлен образец из контрольной ампулы с наростом алмаза на затравку и спонтанными кристаллами алмаза (вид с подложечной стороны).

Во всех опытах с серой в шихте обнаружен перекристаллизованный графит.



Рис. 3.9. Кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-C (опыт № 2–21–10).



Рис. 3.10. Исследовательская ампула. Нарост кристалла алмаза на затравку (в центре) и лейсты графита (вид со стороны подложки, опыт № 2–24–10).



Рис. 3.11. Образец из контрольной ампулы с наростом алмаза на затравку и спонтанными кристаллами алмаза (вид с подложечной стороны, опыт № 2–21–10).



Рис. 3.12. Фрагмент кристалла, выращенного в системе Fe-S-C (опыт № 2–24–10).

Спектральный анализ алмаза, выращенного в системе Fe-S-C. Для исследования были отобраны два осколка кристалла из опыта № 2–22–10 размером ~1x1 мм. По результатам исследования были получены следующие результаты: в анализе двух осколков одного кристалла обнаружено крайне низкое содержание азота (рис. 3.13, 3.14). 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].



Рис. 3.13. ИК спектры образца из опыта № 2–22–10. Анализ выполнен на ИК-Фурьеспектрометре Infralum 801 в средней ИК-области.

The Batch Analysis of Diamond IR-spectra (up to 6 components)

Date:	10.05.12 13:54
Sample:	2-22-10
IR-Device:	Bruker Vertex-70 Hyperion 2000
Parameters:	Apperture 100мкм
SoftVersion:	IR'nDi VBA-System v07m05
Programmer:	Yuri V. Babich (Oxygen@academ.org)

NSuitCode (0-1-2-3)	FileName (spectra)	WN-Range // Resol. of Spectra (cm-1)	Iterations and Comps (or comments) BSp1_v03sm1	Norm. Coefficient Lattice(2030)=13	Size eff. (mm)
0	2-22-10-a0.dpt	7499 - 600 // 1	[6]: NoComps	26,60	0,38
	2-22-10-b0.dpt	7499 - 600 // 1	[6]: NoComps	33,80	0,30

Sp.coef. at WN (1282) 16,50	Sp.coef. at WN (1132) 25	Sp.coef. at WN (1332) 5,5						
A (ppm)	C (ppm)	N+ (ppm)	A stat.err. (+/-ppm)	C stat.err. (+/-ppm)	N+ stat.err. (+/-ppm)	Aver. dev.	R2 coef.	N tot (ppm)
0,00 0,00	0,00 0,00	0,00 0,00	0,000 0,000	0,000 0,000	0,000 0,000	0,005 0,010		0,0 0,0



Рис. 3.14. ИК спектры образца из опыта № 2–22–10, полученные на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex-70, согласованного с микроскопом Hyperion 2000.

Изучение фазового состава системы Fe-S-C. Для рентгенографического анализа были отобраны два образца исходной шихты – из опытов № 2–23–10 и № 2-25-10. При отборе проб специально выбирались участки образца, не содержащие кристаллов алмаза, так как алмаз трудно измельчить В твердосплавной ступке. По результатам рентгенографического анализа были выделены следующие фазы: графит, карбиды Fe₇C₃ и Fe₃C, сульфид FeS (определен пирротин). Результаты рентгенографического как анализа

представлены в табл. 3.8. Обращает на себя внимание большая интенсивность одной фазы – графита, по сравнению с другими фазами – карбидами и сульфидом. Вероятно, это происходит вследствие того, что графит более мягкий, чем другие фазы, и его удалось более тщательно измельчить при приготовлении пробы для анализа.

Таблица 3.8

Обр. 2—	23–10	Обр. 2—	25–10	С	$(1)^{*}$	FeS	(2)*	Fe ₇ C ₃	(3)*	Fe ₃ C	(4)*
d (Å)	Ι	d (Å)	Ι	d (Å)	Ι	d (Å)	Ι	d (Å)	Ι	d (Å)	Ι
3,36	100	3,36	100	3,35	100	-	-	-	-	-	-
2,99	<10	2,98	<10	-	-	2,98	70	-	-	-	-
2,65	<10	2,65	<10	-	-	2,64	90	-	-	-	-
2,38	<10	2,38	<10	-	-	-	-	-	-	2,38	70
2,25	<10	2,25	<10	-	-	-	-	2,26	30	-	-
2,09	10	2,09	10	-	-	-	-	-	-	2,09	60
2,06	<10	2,06	10	-	-	2,06	100	-	-	2,06	70
2,03	15	2,02	15	2,03	17	-	-	-	-	2,02	60
2,01	20	2,01	20	-	-	-	-	2,02	100	2,01	100

Результаты рентгенографического анализа образцов № 2-23-10 и № 2-25-10

Окончание таблицы 3.8

1,97	<10	1,97	<10	-	-	-	-	1,99	20	1,97	60
1,87	<10	1,87	<10	-	-	-	-	-	-	1,87	30
1,85	<10	1,85	<10	-	-	-	-	-	-	1,85	40
1,76	<10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,72	<10	1,72	<10	-	-	1,72	20	1,72	20	-	-
1,67	60	1,67	25	1,67	80	-	-	-	-	-	-
1,33	<10	1,33	<10	-	-	1,32	50	-	-	-	-

^{*}Примечания: (1) - ASTM Card 13-148, (2) - ASTM Card 17-201, (3) - ASTM Card17-333, (4) - ASTM Card 6-688.

Результаты изучения образцов на электронном сканирующем микроскопе

Опыт № 2-23-10

Для исследования использовался образец с напылением углерода на исследуемую поверхность. Были выделены следующие фазы: твердый раствор углерода в железе, сульфид железа, карбид железа (рис. 3.15). На рис. 3.16 изображены большие кристаллы метастабильного графита. Результаты количественного анализа фаз представлены в табл. 3.9.



Рис. 3.15. 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.



Рис. 3.16. Метастабильный графит (темный цвет), опыт № 2–23–10.

Таблица 3.9

Результаты количественного анализа фаз в образце с напылением углерода на исследуемую поверхность. Опыт №2–23–10

№ точки измерения	Fe, мас.%	S, мас.%	Рt, мас.%	Сумма	Фаза
1	94,0	-	-	94,0	Карбид
2	93,2	-	-	93,2	Карбид
3	93,0	-	-	93,0	Карбид
4	97,7	0,1	1,9	99,7	Fe
5	95,8	-	2,6	98,4	Fe
6	96,7	1,6	-	98,3	Fe

Окончание таблицы 3.9

7	96,6	-	3,0	99,6	Fe
8	64,6	36,7	-	101,3	FeS
9	64,7	36,7	-	101,4	FeS
10	63,0	36,6	-	99,6	FeS

Опыт № 2-25-10

Для исследования использовался образец с напылением хрома на поверхность. Были выделены следующие фазы: твердый раствор углерода в железе, сульфид железа, карбиды Fe_7C_3 и Fe_3C , причем последние явились закалочной фазой, то есть образовывались уже при выключении аппарата на завершающей стадии опыта. Фото образца представлено на рис. 3.17. Результаты количественного анализа фаз представлены в табл. 3.10.



Рис. 3. 17. Микрофотография структур (опыт № 2–25–10) системы Fe-S-C, полученных в обратно-рассеянных электронах. 1-3 – карбид железа Fe₃C; 4-6 – карбид железа Fe₇C₃; 7– твердый раствор углерода в железе; 8 – сульфид железа.

Результаты	і количественно	го анализа	фаз в об	бразце с на	апылением	хрома
	на исследуемун	о поверхно	сть. Опь	ыт № 2–25	-10	

№ точки измерения	С, мас.%	S, мас.%	Fe, мас.%	Рt, мас.%	Сумма	Фаза
1	11,6	-	90,8	-	102,4	Fe ₇ C ₃
2	11,7	-	90,6	-	102,3	Fe ₇ C ₃
3	12,2	-	90,9	-	103,1	Fe ₇ C ₃
4	10,5	-	92,2	-	102,7	Fe ₃ C
5	10,4	-	92,1	-	102,5	Fe ₃ C
6	9,8	-	92,1	-	101,9	Fe ₃ C
7	5,6	-	95,1	2,6	103,3	Fe
8	8,5	35,2	62,7	-	106,4	FeS

Опыт № 2-26-10

Для исследования использовался образец с напылением хрома на поверхность. Были выделены следующие фазы: твердый раствор углерода в железе, сульфид железа, карбиды Fe_7C_3 и Fe_3C . В сульфиде было обнаружено высокое содержание углерода, что объясняется, по-видимому, тем, что во время замера пучок мог частично захватить карбид, поскольку представленная сумма элементов в данной точке замера довольно велика (106,31) и размер зерна очень

мал. Фото образца представлено на рис. 3.18. Результаты количественного анализа фаз представлены в табл.3.11.



Рис. 3.18. Микрофотография структур (опыт № 2–26–10) системы Fe-S-C, полученных в обратно-рассеянных электронах. 1-3 – карбид железа Fe₃C; 4-6 – карбид железа Fe₇C₃; 7– твердый раствор углерода в железе.

Результаты	количественного анализа	фаз в образце с нап	ылением хрома
	на исследуемую поверхно	ость. Опыт №2–26–1	0

№ точки измерения	С, мас.%	S, мас.%	Fe, мас.%	Рt, мас.%	Сумма	Фаза
1	10,3	_	91,7	_	102,1	Fe ₃ C
2	10,2	-	92,1	-	102,3	Fe ₃ C
3	10,0	-	92,5	-	102,5	Fe ₃ C
4	11,9	-	90,7	-	102,6	Fe ₇ C ₃
5	11,9	-	90,6	-	102,5	Fe ₇ C ₃
6	11,9	-	90,7	-	102,6	Fe ₇ C ₃
7	4,7	-	95,0	2,4	102,1	Fe
8	8,8	34,4	63,1	-	106,3	FeS

Таким образом, основными фазами ростовой системы (после опыта) являлись: твердый раствор углерода в железе, сульфид железа (пирротин) карбиды железа (Fe₃C и Fe₇C₃) и графит (C).

3.3. 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. 3.12).

Таблица 3.12

Условия и результаты экспериментов в системе Fe-C-S при 5.3±0.2 ГПа и 1300 ± 25°C

Номер	Исходный состав		Источник С,	Время	2
опыта	шихты		хты г		Результат
				Ч	
	Fe,	S,			
	г, (мас.%)	г, (мас.%)			
2-1-14	1,20	0.046	0.22	5	СА [*] , ПГ ^{**}
	(96,3)	(3,7)			
2-18-14	1,20	0.21	0.22	5	ΠΓ
	(85,1)	(14,9)			

Примечания: *СА - Синтез алмаз, **ПГ - перекристаллизованный графит

После экспериментов в ростовой шихте были выделены следующие фазы: карбиды железа (Fe₃C, Fe₇C₃), твердый раствор углерода в железе, пирротин (FeS). Данные фазы аналогичны полученным в экспериментах по росту алмазов в системе Fe-C-S (см. выше). Необходимо отметить, что в опыте № 2–1–14 (S - 3.7 мас.%) в источнике углерода были обнаружены кристаллы синтетического алмаза, а в опыте № 2–18–14 (S - 14.9 мас.%) их не было, что вызвано высоким содержанием серы во втором случае.

Результаты анализа состава флюида, выделившегося из «металлической» части образцов, представлены в табл. 3.13 и на рис. 3.19.

Состав флюида сложен и многообразен: установлены соединения серы -SO₂, CS₂, COS, (вместе с тем сульфид водорода (H_2S) не обнаружен); кроме неорганических газов (CO₂, H_2O) обнаружены углеводороды, в том числе высокомолекулярные соединения (парафины, олефины, арены) [Жимулев и др., 2015а]. Факт обнаружения тяжелых углеводородов (ТУВ) в экспериментальных исследованиях при высоких Р-Т параметрах был ранее зафиксирован нами 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 (спирты, производные углеводородных соединений 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 элементном 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 катализатора образования могла выступать В роли азотсодержащих ТУВ, не входя в их состав. Азот, изначально находившийся в оказывался связанным в азотсодержащих ТУВ. При снижении Р-Т системе, параметров данные соединения могли становиться неустойчивыми и разрушались с образованием молекулярного азота, хотя некоторые соединения могли оставаться стабильными, как, например, С₈H₁₅N (Октанонитрил) (табл.3.13). 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 (SO₂, CS₂, COS), но и органических соединений, включая ТУВ и их кислородсодержащие аналоги [Жимулев и др., 2015а].

Результаты GC/MS анализа газовой фазы, извлеченной при ударном

разрушении продуктов экспериментов № 2–1–14 и № 2–18–14

	Название			2-	-1-14	2-18-14	
Брутто-			MW^2	(S - 3.	7 мас.%)	(S – 14.9 мас.%)	
формула	Tusbuine	CIID	101 00	RТ ³ , мин	A, % ⁴	RT, мин	A, %
	A	лифатически	е углев	одороды			
Парафин	61						
CH ₄	Метан	74-82-8	16	2.04	2.926	2.10	1.657
C ₂ H ₆	Этан	74-84-0	30	2.79	0.234	2.83	0.077
C ₃ H ₈	н-Пропан	74-98-6	44	4.53	0.308	4.53	0.071
C ₄ H ₁₀	н-Бутан	106-97-8	58	6.52	0.078	6.52	0.010
C ₅ H ₁₂	2-Метилбутан (=изопентан)	78-78-4	72	8.60	1.487	8.68	1.750
C ₅ H ₁₂	н-Пентан	109-66-0	72	9.04	0.028	9.05	0.006
C ₆ H ₁₄	н-Гексан	110-54-3	86	12.58	2.715	12.58	2.408
C ₇ H ₁₆	н-Гептан	142-82-5	100	16.72	1.491	16.67	1.794
C ₈ H ₁₈	н-Октан	111-65-9	114	20.85	1.145	20.83	0.735
C ₉ H ₂₀	н-Нонан	111-84-2	128	24.71	2.325	24.66	1.023
$C_{10}H_{22}$	н-Декан	124-18-5	142	28.27	1.550	28.30	0.561
C ₁₁ H ₂₄	н-Ундекан	1120-21-4	156	31.60	1.570	31.75	0.719
C ₁₂ H ₂₆	н-Додекан	112-40-3	170	34.79	1.241	34.80	0.295
C ₁₃ H ₂₈	н-Тридекан	629-50-5	184	39.13	0.081	39.13	0.019
C ₁₄ H ₃₀	н-Тетрадекан	629-59-4	198	45.76	0.150	45.71	0.052
C ₁₅ H ₃₂	н-Пентадекан	629-62-9	212	56.21	0.169	56.14	0.028
C ₁₆ H ₃₄	н-Гексадекан	544-76-3	226	73.04	2.950	не опр. ⁵	0
C ₁₇ H ₃₆	н-Гептадекан	629-78-7	240	не опр.	0	79.69	0.733
Олефины		1					
C_4H_8	2-Метилпропен	115-11-7	56	6.27	0.091	6.28	0.015
C ₄ H ₈	2-Бутен	107-01-7	56	6.62	0.061	6.64	0.010
C ₆ H ₁₂	1-Гексен	592-41-6	84	12.24	2.332	12.19	0.995
C ₇ H ₁₄	1-Гептен	592-76-7	98	16.31	1.438	16.33	0.755
C ₈ H ₁₆	2-Этил-1-гексен	1632-16-2	112	20.22	2.499	20.22	1.251
C ₈ H ₁₆	1-Октен	111-66-0	112	20.49	2.913	20.52	0.999
C ₉ H ₁₆	транс-2,5,5- Триметил-1,3- гексадиен	124030-73-5	124	22.80	1.648	22.83	0.691
$C_{9}H_{18}$	1-Нонен	124-11-8	126	24.41	1.054	24.44	8.716
СНО	(1Z)-1-	5(052 7(7	1.40	26.20	0.017	26.20	0.659
$C_9 \Pi_{18} O$	(пентилокси)-1- бутен	50052-76-7	142	26.30	0.91/	20.29	0.058
$C_{10}H_{20}$	1-Децен	872-05-9	140	28.04	1.220	28.07	1.032
C ₁₁ H ₂₂	5-Ундецен	4941-53-1	154	31.39	1.363	31.41	0.920
C ₁₂ H ₂₄	1-Додецен	112-41-4	168	34.62	1.452	34.61	0.879
C ₁₃ H ₂₆	1-Тридецен	2437-56-1	182	38.80	0.059	38.66	0.067
C ₁₅ H ₃₀	1-Пентадецен	13360-61-7	210	55.52	0.011	55.43	0.040

]	Циклические	углево	дороды	I - /)		
Арены			J				
C ₆ H ₆	Бензол	71-43-2	78	13.07	1.471	13.10	2.331
C ₇ H ₈	Толуол	108-88-3	92	17.59	2.161	17.59	2.444
C ₈ H ₁₀	Этилбензол	100-41-4	106	21.63	0.530	21.66	0.238
C ₈ H ₁₀	1,4-Диметилбензол (=п-ксилол)	106-42-3	106	21.88	1.242	21.93	0.708
C ₁₀ H ₁₄	Бутилбензол	104-51-8	134	29.31	0.230	29.25	0.408
	Кисл	юродсодержа	щие уг	леводород	Ы		
Спирты							
$C_4 H_{10} O$	1-Бутанол	71-36-3	74	13.46	2.381	13.50	1.326
C_6H_6O	Фенол	108-95-2	94	25.28	0.652	25.28	0.400
C ₈ H ₁₈ O	2-Этил-1-гексанол	104-76-7	130	28.58	5.152	28.63	2.714
Альдегиди	ol			1			1
C ₃ H ₆ O	н-Пропеналь	123-38-6	58	не опр.	0	7.24	0.047
C ₄ H ₈ O	2-Метилпропаналь	78-84-2	72	10.23	0.542	10.23	0.508
C_4H_8O	н-Бутаналь	123-72-8	72	11.02	1.063	11.04	3.434
$C_{5}H_{10}O$	н-Пентаналь	110-62-3	86	15.29	1.327	15.29	2.278
$C_5H_4O_2$	Фурфурал	98-01-1	96	18.88	1.038	18.88	1.027
$C_6H_{12}O$	н-Гексаналь	66-25-1	100	19.65	2.345	19.66	3.339
$C_7H_{14}O$	н-Гептаналь	111-71-7	114	23.81	0.932	23.81	3.043
$C_8H_{16}O$	н-Октаналь	124-13-0	128	27.61	1.749	27.62	3.241
$C_9H_{16}O$	2-Изононеналь	53966-58-8	140	30.52	1.458	30.45	1.407
C ₉ H ₁₈ O	н-Нонаналь	124-19-6	142	31.11	1.649	31.11	4.164
$C_{10}H_{20}O$	н-Деканаль	112-31-2	156	34.41	1.299	34.40	4.544
C ₁₂ H ₂₄ O	н-Додеканаль	112-54-9	184	не опр.	0	45.17	0.080
C ₁₃ H ₂₆ O	н-Тридеканаль	10486-19-8	198	54.65	0.049	54.65	0.008
Кетоны	*						
C ₃ H ₆ O	2-Пропанон (ацетон)	67-64-1	58	7.81	0.618	7.57	0.336
C ₄ H ₈ O	2-Бутанон	78-93-3	72	11.22	2.944	11.20	3.434
$C_{5}H_{10}O$	2-Пентанон	107-87-9	86	14.33	0.683	14.36	0.934
$C_6H_{12}O$	2-Гексанон	591-78-6	100	19.42	1.545	19.42	0.417
$C_4H_6O_2$	Бутиролактон	96-48-0	86	21.52	1.187	21.51	0.439
$C_7 H_{14} O$	3-Гептанон	106-35-4	114	23.21	0.138	23.22	0.428
$C_7 H_{14} O$	2-Гептанон	110-43-0	114	23.52	0.919	23.54	1.728
C ₅ H ₈ O ₂	Валеролактон	108-29-2	100	24.14	0.749	24.18	0.677
C ₈ H ₁₆ O	2-Октанон	111-13-7	128	27.31	1.586	27.32	0.720
$C_{6}H_{10}O_{2}$	ү-Гексалактон	695-06-7	114	28.10	0.219	28.10	0.130
$C_6 H_{10} O_7$	δ-Гексалактон	823-22-3	114	29.49	0.169	29.52	0.583
C ₀ H ₁₀ O	2-Нонанон	821-55-6	142	30.79	1.242	30.81	0.721
$C_7H_{12}O_2$	v-Гепталактон	105-21-5	128	31 71	0.132	31 71	0.094
$C_{10}H_{20}O$	2-Леканон	693-54-9	156	34.05	0.882	34.05	0.850
C ₀ H. O ₂	v-Окталактон	104-50-7	142	35.27	0.150	35.27	0.167
C.HO	Фталевый ангилома	85-44-9	148	36.64	0.182	36.61	0.130
C H O	• таловый ангидрид 2 Ундеконом	112 12 0	170	38.12	0.102	38.10	0.130
CHO	2- з ндсканон	104 61 0	170	J0.13 10.10	0.112	<u> </u>	0.014
$C_{9}\Pi_{16}O_{2}$	у-поналактон	104-01-0	104	40.18	0.204	40.17	0.109
$C_{12}H_{24}O$	2-додеканон	01/5-49-1	184	44.07	0.034	не опр.	0
$C_{10}H_{18}O_2$	ү-Декалактон	706-14-9	170	47.71	0.180	47.69	0.237

Продолжение таблицы 3.13

Окончание таблицы 3.13

C ₁₃ H ₂₆ O	2-Тридеканон	593-08-8	198	53.96	0.030	53.94	0.579			
$C_{11}H_{20}O_2$	б-Ундекалактон	104-67-6	184	59.67	0.046	59.58	0.068			
C ₁₂ H ₂₂ O ₂₂	ү-Додекалактон	2305-05-7	198	78.82	0.749	78.81	1.153			
Карбонов	Карбоновые кислоты									
C ₂ H ₄ O ₂	Уксусная кислота	64-19-7	60	11.91	4.020	11.86	4.150			
C ₃ H ₆ O ₂	Пропановая кислота	79-09-4	74	15.86	0.949	15.90	0.823			
$C_4H_8O_2$	Бутановая кислота	107-92-6	88	19.59	0.259	19.56	0.404			
$C_6H_{12}O_2$	Гексановая кислота	142-62-1	116	27.08	0.673	27.05	1.018			
$C_7H_{14}O_2$	Гептановая кислота	111-14-8	130	30.48	0.073	30.46	0.092			
$C_8H_{16}O_2$	Октановая кислота	124-07-2	144	33.59	0.064	33.59	0.098			
Эфиры										
C ₅ H ₈ O ₂	Метилметакрилат	80-62-6	100	15.06	1.509	15.05	1.556			
$C_{10}H_{16}O_4$	Метиловый эфир 4- (тетрагидро-2Н- пиран-2-илокси) - 2- бутеновой кислоты	x (NIST#: 155597)	200	49.14	0.596	не опр.	0			
	Ге	тероцикличе	ские со	единения						
Фураны										
$C_9H_{14}O$	2-Пентилфуран	3777-69-3	138	26.72	0.681	26.74	0.650			
	I	Азотсодержаш	ие соед	цинения						
N ₂	Азот	7727-37-9	28	2.22	2.990	2.20	3.044			
$C_8H_{15}N$	Октанонитрил	124-12-9	125	30.12	0.865	30.16	0.940			
	(Серосодержаш	цие сое,	динения						
Сульфидь	ı									
COS	Карбонилсульфид	463-58-1	60	3.42	0.007	3.45	0.007			
CS_2	Сероуглерод	75-15-0	76	8.12	0.085	8.11	0.182			
Оксиды										
SO_2	Диоксид серы	7446-09-5	64	4.98	1.944	4.98	2.673			
Неорганические соединения										
Оксиды	I	[•			1				
CO_2	Диоксид углерода	124-38-9	44	2.28	2.981	2.29	2.905			
H_2O	Вода	7732-18-5	18	4.43	2.829	4.43	0.797			

Примечания:

¹CAS – уникальный численный идентификатор химических соединений, внесённых в реестр Chemical Abstracts Service;

 2 MW – номинальная масса;

³RT – время удержания аналитической колонкой индивидуального компонента газовой смеси;

⁴A – нормализованная площадь, отношение площади компонента газовой смеси к сумме площадей всех компонентов в хроматограмме по полному ионному току (TIC);

⁵не опр. – компонент не определен или его содержание ниже предела метода обнаружения.



Рис. 3.19. 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 массфрагментограммы 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.

Синтез и рост алмазов в металл-углеродных расплавах при высоких Р-Т параметрах связан с алмазогенерирующими свойствами переходных металлов (Mn, Fe, Ni, Co). Введение в систему серы снижает растворимость углерода. На рис. 3.20. приведена зависимость растворимости углерода в расплавах Fe-Ni-S-C, Ni-S-C при атмосферном давлении [Tsymbilov, Tsemekhman, 2001].



Рис. 3.20. Зависимость растворимости углерода (С) от содержания серы (S) в расплаве при 1400°С. Соотношения Fe и Ni (1) 50:50, (2) 40:60, (3) 10:90, (4) 0:100 [Tsymbilov, Tsemekhman, 2001].

Интересно отметить, что введение Ni немного снижает растворимость углерода при атмосферном давлении (рис. 3.20) [Tsymbilov, Tsemekhman, 2001], и при высоком давлении данный тренд сохраняется [Dasgupta, Walker, 2008].

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 P. 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 металлакатализатора снижаются алмазообразующие свойства, и для синтеза алмаза в таких системах требуется повышение P-T параметров (экспериментальные работы рассмотрены в главе 1).

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. 3.21) [Tsuno, Dasgupta, 2015]. Следовательно, при увеличении давления и содержания серы в данной системе температура плавления снижается (рис. 3.21).



Рис. 3.21. Зависимость температуры плавления в системе Fe-Ni-C-S (Ni/(Fe+Ni) ~ 0.61) от содержания S при 6 и 8 ГПа [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 металле-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).

3.5. Основные 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°С). 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-С-S при P – 5.3 ГПа и T – 1300 °С 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.

Защищаемое положение №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).

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

4.1. Природные безазотные алмазы типа Па и Пb

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. Содержание азота в таких алмазах оценивается в пределах < 500 ppm [Banas et al., 2007], хотя в отдельных случаях может достигать ~ 5500 ppm [Sellschop et al., 1979].

В то же время в кимберлитах встречаются так называемые «беспримесные» алмазы с очень низким содержанием азота, такие алмазы относят к типу IIa. В разных источниках называется разное содержание азота в алмазе, необходимое для того, чтобы он мог быть отнесен к типу IIa. Так, в работе [Banas et al., 2007] предлагается относить к данному типу алмазы с содержанием азота ≤ 10 ppm, а в работе [Moore, 2009] – алмазы с содержанием азота < 20 ppm.

В среднем алмазы типа Па составляют 2 % от остальных кимберлитовых алмазов, хотя имеется известное количество месторождений, где процент содержания алмазов типа Па существенно выше. Например, кимберлитовые трубки Premier, Letseng, Jagersfontien, (Южная Африка), лампроитовая трубка Argyle (Австралия) [Moore, 2009; Bowen et al., 2009], месторождения Akwatia (Гана)[Stachel and Harris 1997b], Panda (Slave craton в Канаде) [Tappert et al., 2005],

кимберлитовые трубки Buffalo Head Hills (провинция Alberta, Канада) [Davies et al., 2004; Banas et al., 2007].

Алмазы типа IIa, в свою очередь, подразделяются по физическим на два типа [Moore, 2009]. К первому (так называемые свойствам «иррегулярные» алмазы типа IIa) относятся кристаллы удлиненной, искаженной, неправильной формы. Как правило, у них отсутствуют грани, лишь в редких на них сохраняются одиночные грани октаэдра. Они имеют белый, случаях розовый, коричнево-розовый и коричневый цвет. Включения в таких алмазах чрезвычайно редки, и обычно таким включением является графит. Данные алмазы не светятся под УФ, и, как правило, они высокого ювелирного качества (рис.4.1) [Moore, 2009; Bowen et al., 2009]. Часты находки крупных и очень крупных алмазов, к алмазам такого типа относится всемирно известный алмаз Кулинан, найденный в месторождении Premier (Южная Африка) в 1905 году. В основном такие алмазы добывают в месторождениях Premier, Letseng, Jagersfontien, Orapa, Jwaneng (Южная Африка) [Moore, 2009].



Рис. 4.1. Кристаллы алмаза типа IIa из месторождения Letseng, Южная Африка. Наибольший алмаз весом 603 карат "Lesotho Promise", добытый в августе 2006. Иллюстрация из [Moore, 2009].

Генезис «иррегулярных» алмазов связывают с вебстеритовым парагенезисом. Вместе с тем остаются нерешенными некоторые вопросы. Например, наличие включений графита наводит на предположение, что кристаллизация алмазов происходила вблизи линии равновесия графит/алмаз. Не до конца понятно низкое содержание азота в структуре. Есть предположение, что кристаллизация шла в N-деплетированном субстрате [Moore, 2009].

Кристаллы алмаза, отнесенные ко второму типу, как правило, по размеру, морфологии, цвету (за исключением желтого цвета) не отличаются OT сопутствующих им в том же геологическом объекте алмазов типа Іа. Они, как имеют включения силикатных и оксидных минералов, по которым правило, могут быть отнесены к «эклогитовому», «ультраосновному» или «глубинному» парагенезисам. Обычно кристаллы алмаза этого типа светятся под УФ [Moore, 2009]. В работах [Davies et al., 2004; Banas et al., 2007] рассмотрены алмазы типа Па из кимберлитов Buffalo Hills, (провинция Альберто, Канада). Наличие в алмазах мэйджорита и ферропериклаза свидетельствует об их образовании в астеносфере или даже в верхней части нижней мантии [Davies et al., 2004; Banas et al., 2007]. В работе [Tappert at al., 2009] отмечен высокий процент алмазов с низким содержанием азота (<100 ppm) среди кристаллов алмаза, генезис которых связывают с нижней мантией (с глубины >670 км).

Самая редкая разновидность безазотных алмазов – борсодержащие алмазы, по физической классификации – тип IIb [Бокий и др., 1986]. Они фактически добываются только в трубке Premier в Южной Африке, а в россыпях и коренных месторождениях алмазов России не встречаются [Вечерин и др., 1997]. По ряду признаков, главным образом, из-за легкого изотопного состава их генезис связывают с субдукцией земной коры в протерозойское время [Афанасьев и др., 2002]. Бор, входящий в структуру, вероятно, имеет коровое происхождение.

В настоящее время экспериментальным путем получены как IIa так и IIb алмазы (подробнее: см. гл. №1). Между тем, дискуссия об их природном генезисе

141

продолжается до сих пор. Нами были выращены IIa и IIb алмазы в Fe-Ni-C и Fe-Co-C системах при высоких P-T параметрах, рассмотрены и изучены их свойства.

4.2. Кристаллизация малоазотных и борсодержащих алмазов в Fe-Ni-C и Fe-Co-C системах

4.2.1. Кристаллизация малоазотных кристаллов алмаза типа На

Эксперименты проводили в системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C при давлении 5.5-6.0 ГПа и температуре 1350-1450 °C. Продолжительность экспериментов до 117 часов. В качестве геттера использовали Тi (табл. 4.1). В результате экспериментов были выращены кристаллы алмазов размером 0.2-1 карат (максимальный размер 6 мм). Кристаллы представляют собой комбинацию граней октаэдра и куба, осложненных гранями ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдров {311}, {511}. Кристаллы алмаза и пластинки, изготовленные из них, представлены на рис. 4.2-4.7.

Условия и результаты опытов по синтезу и росту кристаллов алмаза типа На в системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C (5.5 – 6.0 ГПа; 1350-1450 °C)

№ опыта	Продолжительность,	C	остав м	еталла	Nc,	Цвет	
	Ч	катализатора, мас.%				ppm	
		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



Рис. 4.2. Пластинка, изготовленная из кристалла алмаза, выращенного в системе Fe-Ni-Ti-C (опыт №2–17–03).



Рис. 4.3. Пластинка, изготовленная из кристалла алмаза, выращенного

в системе Fe-Ni-Ti-C (опыт №3–17–03).


Рис. 4.4. Кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-Ni-Ti-C (опыт № 5–27–03).



Рис. 4.5. Кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-Ni-Ti-C (опыт № 4–18–03).



Рис. 4.6. Пластинки, изготовленные из кристалла алмаза, выращенного



в системе Fe-Co-Ti-C (опыт № 2–9–07).

Рис. 4.7. Фрагмент кристалла алмаза, выращенного в системе Fe-Co-Ti-C (опыт № 2–21–07).

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. 4.1). Спектры кристаллов, выращенных в системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C, представлены на рис. 4.8, 4.9.



Рис. 4.8. Спектры искусственных малоазотистых кристаллов алмаза в УФ области на длинах волн от 200 до 600 нм. Система Fe-Ni-Ti-C.



Рис. 4.9. Спектры искусственных малоазотистых кристаллов алмаза в УФ области на длинах волн от 200 до 600 нм. Система Fe-Co-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.

4.2.2. Кристаллизация малоазотных борсодержащих алмазов типа IIb

Эксперименты проводили в системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C при давлении 5.5-6.0 ГПа и температуре 1350-1450 °C. Продолжительность экспериментов 80-120 часов. В качестве геттера использовали Тi, источником бора служил оксид бора B₂O₃ (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Номер	Macca	Состав металла-	Macca	Цвет кристаллов алмаза
опыта	источника (графит), мг	катализатора, %	В ₂ О ₃ ,мг	
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	$\mathrm{Co}_{58}\mathrm{Fe}_{42}$	20	Черный

Условия и результаты опытов по синтезу и росту кристаллов алмаза типа IIb в системах Fe-Ni-C и Fe-Co-C (5.5 – 6.0 ГПа; 1350-1450 °C)

В результате экспериментов были выращены монокристаллы алмаза типа IIb, кубоктаэдрического габитуса с 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 светлоголубого. 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 (рис. 4.10-4.12).



Рис. 4.10. Кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-Ni-Ti-B-C (опыт № 2–33–03).



Рис. 4.11. Кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-Co-Ti-B-C (опыт № 2–4–04).



Рис. 4.12. Кристалл алмаза, выращенный в системе Fe-Co-Ti-B-C (опыт № 3–37–07).

В голубых и синих кристаллах алмаза нами была обнаружена секториальность, выражающаяся в неоднородном распределении цвета: наблюдаются голубые и бесцветные сектора роста (рис. 4.13, 4.14) [Чепуров и др., 2006].



Рис. 4.13. Секториальная окраска кристалла алмаза.



Рис. 4.14. Секториальная окраска кристалла алмаза.

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.

Кристаллы борсодержащего искусственного алмаза с р-проводимостью имеют характерные линии поглощения в ИК-области (рис. 4.15):

2460 см⁻¹ (0,305 эв) 2810 см⁻¹ (0,348 эв) 2936 см⁻¹ (0,364 эв) 3726 см⁻¹ (0,462 эв) 4098 см⁻¹ (0,506 эв) Система этих единичных линий поглощения относится к электронным переходам в примесном атоме бора. Сплошное поглощение, начиная с 2985 см⁻¹ приписывается к фотоионизации атомов бора. Поглощение уменьшается к УФ-части спектра и придает алмазам голубую окраску. Широкая полоса 1290 см⁻¹ (с сопутствующей линией 1332 см⁻¹) приписывается двум химически связанным атомам В-N. Необходимо отметить, что спектральные характеристики не дают обнаружить отличий между природными и искусственными алмазами типа IIa [Smith, Bosshart, 1999].



Рис. 4.15. Спектры поглощения искусственных борсодержащих кристаллов алмаза в ИК-области на длинах волн от 1800 до 4100 нм.

Основным дефектом выращенных кристаллов являются включения металла-катализатора (рис. 4.16). Нами были выделены следующие типы включений: неограненные крупные включения неправильной или пластинчатой формы, мелкие изометричные, ограненные включения футляровидной формы [Чепуров и др., 2006]. Последние формируются около затравки и связаны с ее регенерацией. Кроме того, обнаружены также неидентифицированные волосовидные и дендритоподобные включения.

Ограненные включения металла-растворителя имеют «грани» {111} или {100}, то есть габитус включений соответствует габитусу алмаза-хозяина. Плоские включения обычно проявляются вблизи граней, а удлиненные – вблизи ребер кристалла-хозяина. Размер включений до 1мм. При большом увеличении отчетливо проявляется, что «грани» включений металла не ровные, а скульптурированные подобно узору на поверхности быстро застывшего металла. Вероятно, включения приобрели такие скульптуры при закалке, а в течение экспериментов находились в расплавленном состоянии, вследствие чего и приобрели огранку.

Отмечается приуроченность включений к секторам роста октаэдра, окрашенным в голубой цвет.

Наличие ростовой среды – металла-катализатора во включениях в алмазе является основным отличием от природных голубых алмазов, в которых включения обычно не встречаются, за исключением облакоподобных микровключений недиагностированного состава [Smith, Bosshart, 1999]. Количество включений в кристаллах зависит от скорости роста алмазов. Они появляются при скорости роста более 1 мг/ч, а при 4-5 мг/ч их количество достигает приблизительно 10% объема и более. Поэтому отсутствие включений в природных голубых алмаза может свидетельствовать об очень низких скоростях их роста.



а

Рис. 4.16. Включения металла-катализатора алмазах.

б

4.2.3. Выводы

Голубые природные и искусственные алмазы различаются по ряду характеристик. В первую очередь, для искусственных борсодержащих алмазов характерна секториальность окраски, связанная с различным содержанием бора в структуре алмаза в разных секторах роста кристаллов. Природные голубые борсодержащие алмазы, 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). Количество включений в искусственных алмазах прямо зависит от условий роста (P-T параметры, температурный градиент), влияющих на скорость роста кристаллов. Вероятно, скорости роста искусственных алмазов в сравнении с природными более высокие. Вместе с тем, следует подчеркнуть, что при реализованных нами скоростях роста азотсодержащие кристаллы алмаза (тип Ib по физической классификации) обычно включений ростовой среды не содержат.

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 голубой окраски от количества бора в шихте (табл. 4.2). Можно предположить, что и в природных условиях интенсивность голубой окраски в первую очередь будет зависеть от содержания бора в системе.

4.3. Определение содержания включений в борсодержащих алмазах магнитным методом

В непрозрачных цветных синтетических кристаллах алмаза бывает трудно оценить количество включений металла-катализатора. В нашей лаборатории был разработан метод по оценке количества включений в кристалле [Чепуров и др., 2007]. В основу метода положены магнитные свойства железоникелевого сплава, используемого в качестве металла-катализатора.

Для определения количества (по массе) металлических включений Fe-Ni сплава в кристаллах алмаза использовали магнит ЭПР-спектрометра RЭ-1306. Между полюсами магнита (в центре) помещали образец, подвешенный на капроновой нити. Затем включали магнитное поле такой величины, чтобы образец притянулся к полюсу магнита. Магнитную индукцию измеряли в гауссах (Гс) с помощью измерителя магнитной индукции Ш1-1 и частотомера Ч-3-54. Из Fe-Ni сплава (36% никеля), используемого для выращивания алмазов, были приготовлены стандарты разного веса. Добавлением нейтрального (не

магнитного) вещества они были приведены к одному весу. Для каждой концентрации стандартного образца определяли значение магнитной индукции, когда образец был у полюса магнита и строили калибровочный график (рис.4.17). Далее измеряли концентрацию магнитных частиц в исследуемых кристаллах алмаза аналогичным образом. Вес исследуемых образцов приводили к весу стандарта. По калибровочному графику определяли количество металлических включений в кристаллах алмаза. Точность оценки содержания Fe-Ni сплава в кристаллах алмаза составляет около 15% от определяемой массы. По содержанию (мг/карат) включений кристаллы алмаза массой 1 карат разделены на несколько категорий: A <1, B <5, C <10, D> 20, выделены также промежуточные категории A-B, B-C, C-D (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Номер	Macca	Скорость	Macca	Содержание	Категория	
кристалла	кристалла,	роста,	включений,	включений,	кристаллов	
	карат	МГ∕Ч	МΓ	мг/карат		
1	2.0	1.5	1.6	0.8	А	
2	0.5	2.5	1.15	2.3	A-B	
3	0.83	3.3	2.9	3.5	В	
4	2.7	4.5	18	6.7	B-C	
5	3.2	6.2	25	7.8	С	
6	3.0	8.1	36	12	C-D	

Содержание включений металла в кристаллах алмаза разных категорий



Рис. 4.17. Зависимость магнитной индукции от концентрации включений Fe-Ni сплава в кристаллах борсодержащего алмаза. Точки - эталоны Fe-Ni сплава заданной массы: A-B, B, B-C, C, C-D, D - категории алмазов по качеству (содержание металлических включений), где треугольниками отмечены зоны предельного содержания для каждой категории.

Таким образом, для полупрозрачных и непрозрачных (окрашенных) кристаллов борсодержащих алмазов определение содержания металлических включений по их магнитным свойствам является перспективным методом.

4.4. НРНТ-обработка синтетических борсодержащих алмазов

отличие природных голубых алмазов от искусственных -Важное равномерность окраски. Для выяснения возможности изменения границы секторов и окраски в целом были проведены исследования по нами НРНТ-отжигу как искусственных кристаллов алмаза типа IIb, выращенных в системе Fe(64 мас.%)-Ni(36 мас.%)-С, так и изготовленных из них полированных параллельно направлению (001). НРНТ-отжиг пластинок, выполненных проводили при давлении 7 ГПа, температурах 2000-2100°С в течение от 1 до 4 ч [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. 4.18), что свидетельствует об отсутствии заметной диффузии бора между секторами роста.



а



б

Рис. 4.18. Фотографии неотожженной пластинки толщиной 0.37мм (а) и отожженной пластинки толщиной 0.7 мм (б) синтетического алмаза, вырезанных параллельно (001); стрелками указано направление, вдоль которого равномерно распределены точки измерений.



Рис. 4.19.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. 4.18), направленной из центральной части окрашенного сектора в центр неокрашенной области для неотожженного образца и в 14 точках для отожженного образца. На рис. 4.19 представлены спектры поглощения, полученные в середине окрашенной и неокрашенной зон (спектры 1 и 2 соответственно) для отожженного и неотожженного образцов. В однофононной области алмазов доминирует система D', представляющая собой широкую полосу сложной формы с основным максимумом при 1290 см⁻¹ и дополнительными при 990 и 1065 см⁻¹. Она характерна для азотсодержащих алмазов, активированных бором (рис. 4.19). Предполагается, что система D' обусловлена поглощением комплекса из двух примесных атомов В и N, находящихся в соседних замещающих позициях [Бокий и др., 1986]. На фоне широкой полосы отчетливо проявляется узкая линия 1332 см⁻¹ (рамановская линия алмаза). Центр D' существенно усиливает поглощение при 1332 см⁻¹, что обусловлено поляризацией связи В-N (переход электрона от азота к бору). Сигнал от донорного азота не фиксируется, т.е. практически весь азот связан в комплексах В-N. Известно, что увеличение поглощения центрами D' сопровождается повышением твердости синтетического алмаза [Synthetic Superhard Materials, 1968]. Концентрация бора в парах В-N (скомпенсированный бор) может быть оценена с точностью ~ 20% по соотношению:

$$N_B = 1.6 \times 10^{17} \alpha_{1290},$$

где концентрация измеряется в см⁻³, а коэффициент поглощения в максимуме полосы 1290 см⁻¹ – в см⁻¹ [Synthetic Superhard Materials, 1968; Малоголовец, 1981].

При больших числах наблюдается поглощение волновых виде сложной системы полос: нескомпенсированного бора наиболее В интенсивные – при 2460, 2810 и 2920 см⁻¹. Они связаны с переходами в первое, второе и третье возбужденные состояния в одиночном атоме бора в замещающей позиции (рис. 4.19) [Бокий и др., 1986]. Переход во второе и третье возбужденные состояния сопровождается ионизацией центров В_s. Концентрация нескомпенсированного бора в алмазах оценивается по формуле [Бокий и др., 1986]:

$$N_A$$
- $N_D = 0.54 \times 10^{14} \alpha_{2810}$.

Сплошное (бесструктурное даже при температуре жидкого азота) поглощение нескомпенсированного бора продолжается вплоть до видимой

области. Оно постепенно ослабевает в диапазоне от 1000 нм до УФ-области спектра, край поглощения наблюдается около 225 нм. Не обнаружено характерное для ростовой системы Fe-Ni-C (без бора) поглощение никелевых дефектов с бесформенной линией 1.40 эВ, которые встречаются в малоазотных кристаллах синтетического алмаза. Это не согласуется с предложенной в работе [Baker, 2003] моделью этих дефектов как пары межузельного никеля и бора в замещающей позиции Ni_J-B_s. В соответствии с данной моделью можно ожидать усиления интенсивности этого поглащения.

После НРНТ-обработки кристаллов изменения в распределении цвета по секторам роста визуально не установлено. Отметим, что увеличение температуры в экспериментах выше указанных значений приводило к графитизации алмазов. Сначала этот процесс выражался в появлении графита на поверхности алмазов, а в дальнейшем – в «рассыпании» кристаллов на отдельные блоки, покрытые графитом. Возможно, процесс графитизации инициировался на включениях металла-катализатора, присутствовавшего в кристаллах. Даже на этой стадии голубые сектора в обломках алмазов сохранялись. Данный процесс при температуре 2300°С приводил к полной графитизации алмазов уже в течение нескольких десятков секунд. В табл. 4.4 приведены коэффициенты поглощения для центров D' (α_{1290}), нескомпенсированного бора (α_{2810}) и рассчитанные различной форме. концентрации бора Поскольку В поглощение некомпенсированного бора было слишком сильным (оптическая плотность превышала 3), интенсивность полосы 2810 см⁻¹ измеряли в точке 2720 см⁻¹ (низкоэнергетическое крыло полосы 2810 см⁻¹) и пересчитывали на поглощение в максимуме полосы с учетом формы полосы.

Коэффициенты поглощения для центров D' (α₁₂₉₀), нескомпенсированного бора (α₂₈₁₀) и рассчитанные концентрации бора в различной форме

Вид алмазов	Зона	$\alpha_{2810}, \mathrm{Cm}^{-1}$	N_B - N_N , cm ⁻¹	α_{1290}, cm^{-1}	<i>N_{B-N}</i> , см ⁻³
Неотожженные	Неокрашенная Окрашенная	44 414	$2.4 x 10^{15}$ $2.2 x 10^{16}$	1.22 11.1	1.9x10 ¹⁶ 1.76x10 ¹⁷
Отожженные при 2100°С, 4 ч	Неокрашенная Окрашенная	63 335	3.4x10 ¹⁵ 1.8x10 ¹⁶	1.58 11.2	2.5x10 ¹⁶ 1.8x10 ¹⁷

Интенсивности поглощения в зависимости от координаты съемки для отожженного и неотожженного кристаллов приведены на рис. 4.20.



Рис.4.20. Зависимость поглощения на 1290 см⁻¹ (система D', кривая (1)) и 2720 см⁻¹ (плечо полосы поглощения на 2810 см⁻¹ нескомпенсированного бора, кривая 2) в зависимости от расстояния в направлении от центра сектора (111) к центру сектора (100) для неотожженного (а) и отожженного (b) синтетического алмаза.

Таким образом, выявлены следующие основные закономерности:

- Распределение борсодержащих комплексов по данным ИК-поглощения, согласуется с голубой окраской кристаллов – поглощением в видимой области спектра (рис 4.18). Распределение окраски сохраняется после отжига алмазов.
- 2. Примесный бор в различной форме (комплексы В-N, некомпенсированный бор) присутствует в секторах роста {111} и {100}, хотя в последних его содержание на порядок или в несколько раз ниже.
- 3. Плавная граница между секторами роста {111} и {100} (изменение происходят на расстоянии ~200мкм) обусловлена наклоном границы между секторами роста {111} {100} по отношению к плоскости алмазных пластинок, изготовленных параллельно (001). Сохранение формы границы при переходе от исходных (неотожженных) алмазов к отожженным свидетельствует об отсутствии заметной диффузии бора на расстояние порядка сотни микрон. Это согласуется с данными работы [Popovici et al., 1995], в которой обнаружена диффузия на расстоянии ~1.5 мкм при температурах 900-2000°С и оценено значение коэффициента диффузии бора в алмазе: 4.2x10⁻¹³см²/с.
- 4. Соотношение между концентрациями борсодержащих центров В окрашенной и неокрашенной зонах составляет ~10 для неотожженных и ниже для отожженных алмазов: 5.3 и 7.2 для B-N и нескомпенсированного бора соответственно. Такие различия в соотношениях могут проявляться как в результате несколько различных условий роста неотожженного и отожженного алмазов, так И В результате отжига И процессов трансформации дефектов. В отожженных кристаллах в секторах куба наблюдаются дополнительные полосы с максимумами при 1008, 1030, 1406, 1456, 1545, и 1650см⁻¹, которые могут быть связаны с новыми дефектами, образовавшимися после отжига.

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.

Кроме того, необходимо выделить принципиально важные моменты. Вопервых, имеет место конкуренция между акцепторами (В и Ni), завершающаяся в пользу бора. Во-вторых, азот, как основной донор, уже связан в комплексах В-N, в противном случае в пределах каждого сектора роста ({111} и {100}) можно ожидать образование разнообразных донорно-акцепторных комплексов по аналогии с комплексами Ni-N в азотсодержащих алмазах без бора [Yelisseyev et al., 2003]. В результате примесные центры, образованные бором, являются термически более устойчивыми, чем азотные центры, и практически не меняются при воздействии высоких температуры и давления.

Данная ситуация в определенной мере похожа на случай с малоазотными никель-содержащими алмазами, где основной дефект NIRIM – 2 с поглощением 1.40 эВ был стабилен до высоких температур ~2000°С [Pereira et al., 2003]. С другой стороны, однородность окраски природных алмазов типа IIb может определяться особенностями роста, а не постростовым отжигом. Скорее всего, решающим фактором является то, что природные борсодержащие алмазы сформированы в основном секторами роста октаэдра [Shigley et al., 1995] при отсутствии секторов роста куба (и других с высокими значениями индексов), в которые бор захватывается значительно слабее.

Позднее результаты экспериментов, подобные приведенным в этом разделе, были получены И.Н. Куприяновым с соавторами [Kupriyanov et al., 2008].

4.5. О возможном влиянии титансодержащих фаз (рутил, ильменит) на генезис малоазотных алмазов типа Па

Как известно, 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, а 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) – это 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°С в следующих системах: Fe-Co-C. Fe-Co-Ti-C, Fe-Co-TiO₂-C [Чепуров и др., 2009b] (табл. 4.5).

В результате экспериментов были выращены кристаллы алмаза весом от 0.64 до 0.9 карат. Все кристаллы прозрачные с включениями металларастворителя (катализатора). 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 подобна и представлена комбинацией кристаллографических форм {111} и {100} с второстепенными гранями тетрагон-триоктаэдра {311} и ромбододекаэдра. На кристалле из опыта № 2–41–07 ромбододекаэдр отсутствует (рис. 4.21). Также при добавлении в кристаллизационную среду титана на кристалле алмаза появилась неполно развитая форма тетрагон-триоктаэдра (опыт № 2–41–07) {511}.



Рис. 4.21. Кристаллы алмаза, выращенные в системах: а. Fe-Co-C (опыт № 2–36–07); б. Fe-Co-TiO₂-C (опыт № 2–41–07); в. Fe-Co-Ti-C (опыт № 2–42–07).

Условия экспериментов по выращиванию алмазов при Р-5.5 ГПа и температуре 1400°С

№ Опыта	Coc	став рас мас	твори 2. %	теля,	Время, ч кј	Масса кристалла алмаза,	Габитус	Цвет
	Fe	Co	Ti	TiO ₂		кар.		
2-36-07	38.9	55.6	-	5.4	46	0.64	$\{111\},\{100\}$ + $\{110\},\{311\}$ $\{511\}^*$	Желтый
2-41-07	42.0	58.0	-	-	69	0.90	{111} + {100},{311} [*]	Желтый
2-42-07	39.2	54.2	6.6	-	58	0.90	$\{111\},\{100\}$ + $\{110\},\{311\},$ $\{511\}^*$	Бесцвет ный

Примечание: * - второстепенные грани.

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 однофононной области спектра для всех кристаллов доминирует поглощение одиночных атомов азота, замещающих углерод (центры C) с основным максимумом поглощения 1135 см⁻¹ и узкой линией 1344 см⁻¹ (рис. 4.22). Интенсивности поглощения в этих точках приведены в табл. 4.6. В правом столбце таблицы представлены показатели концентрации азота, рассчитанные по известным отношениям между коэффициентом поглощения и концентрацией центров С [Kiflawi et al., 1994]. 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.

Таблица 4.6

Интенсивности поглощения донорного азота (центров C) в полосе 1130 и 1344 см⁻¹ и рассчитанные значения концентрации донорного азота

Образец из опыта	Погл.1130 см ⁻¹	Погл.1344 см ⁻¹	Концентрация С, ppm
2-36-07	4,85	3.45	121.25
2-41-07	5.30	4.10	132.5
2-42-07	0.37	0.27	9.25



Рис. 4.22. Спектры ИК-поглощения в однофононной 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 же металлического титана кристаллизуются малоазотные алмазы типа IIa.

4.6. Зависимость морфологии кристаллов алмаза, выращенных в Fe-Ni-C и Fe-Co-C системах, от окислительно-восстановительной обстановки

Единственными плоскими гранями природных кристаллов алмаза является октаэдр [Кухаренко, 1955; Орлов, 1963; Бартошинский, Квасница 1991]. С другой стороны, плоскогранные и острореберные октаэдры алмаза достаточно редки. Часто грани октаэдра присутствуют вместе с искривленными или округлыми поверхностями ромбододекаэдра и куба, которые в кристаллографическом

понимании не являются гранями, а относятся к граням торможения или поверхностям растворения [Квасница, 1985; Афанасьев и др., 2000].

Форма ромбододекаэдра экспериментально реализована в обоих случаях. Впервые об округлых кристаллах алмаза ромбододекаэдрического габитуса, полученных в результате растворения в силикатном расплаве при высоких Р-Т параметрах, сообщено в работе [Чепуров и др., 1985b]. Присутствие второстепенных граней ромбододекаэдра на кристаллах алмаза, выращенных в металл-углеродных системах при высоких Р-Т параметрах является обычным явлением [Burns, Davies, 1992; Чепуров и др., 1997]. О ростовой природе формы {110} на кристаллах синтетического алмаза свидетельствует наличие секторов роста граней ромбододекаэдра [Kanda et al., 1989; Wierzchowski et al., 1991; Burns, Davies, 1992]. Первое сообщение о получении габитусной формы {110} в результате роста алмаза опубликовано в работе [Yamaoka et al., 1977]. В работе [Чепуров и др., 1982] установлен морфологический ряд октаэдр– ромбододекаэдрр.

Также установлено, что добавление в ростовую систему небольшого способствует образованию второстепенных количества воды граней октаэдрических кристаллах алмаза [Kanda et al., 1982]. ромбододекаэдра на Наличие более 2 мол.% H₂O в кристаллизационной системе приводит к нарушению плоскогранности кристаллов образованию скелетных алмаза, индивидов и формированию в конечном счете агрегатов, состоящих из мельчайших кристаллитов [Sunagawa, 1990]. По мнению Ю. Н. Пальянова с соавторами [Пальянов и др., 1997], примесь H₂O в ростовой системе приводит к торможению алмаза с образованием ромбододекаэдрических роста И антискелетных кристаллов.

Посредством хроматографического анализа при термической дегазации (в результате разрушения) синтетических алмазов в составе выделившихся газов установлены: CO₂, CO, H₂O, H₂, N₂, CH₄ [Chepurov et al., 1999]. Также методом

КР-спектроскопии во флюидных включениях синтетических алмазов были обнаружены углеводороды [Tomilenko et al., 1998].

Таким образом, представляет интерес проблема влияния флюидной фазы на рост кристаллов алмаза и, в частности, на их морфологию.

Нами было проведено хроматографическое исследование синтетических алмазов, различающихся по степени развития кристаллографической формы ромбододекаэра [Жимулев и др., 2009а]. Для экспериментов было отобрано четыре группы синтетических кристаллов алмаза: кристаллы типа Ib, янтарножелтые с гранями {111}, {100}, {311}, {110}; кристаллы типа Ib, серо-желтые с гранями {111}, {100}, {311}, {110}; кристаллы типа Ib, серо-желтые с гранями {111}, {100}, {110}; кристаллы типа Ia, бесцветные, комбинация граней {111}+{100}+{110}+{311} +{511}, {100}; кристаллы ромбододекаэдрического габитуса, часто в комбинации с гранями {111} и {100}, черные непрозрачные.

Результаты хроматографического анализа приведены в табл. 4.7. При анализе обычных синтетических алмазов, выращенных в металл-углеродных системах (1 группа), выделения газов не зафиксировано. Аналогичный результат получен и при дроблении кристаллов группы 2. В кристаллах групп 3 и 4 обнаружена устойчивая примесь метана. Кристаллы группы 3 выращены при добавлении в систему азотного геттера – титана, который является сильным восстановителем, связывающим кислород. Поэтому кристаллы типа Па кристаллизуются в более восстановительных условиях. Вероятно, ЭТИМ объясняется появление устойчивой примеси метана. Группа 4 – это абсолютно черные непрозрачные кристаллы. При небольших размерах ОНИ имеют ромбододекаэдрический габитус. При увеличении размера их морфология характеризуется комбинацией форм $\{110\}+\{111\}+\{100\}$. Но если грани октаэдра относительно ровные, то поверхности {100} состоят из большого количества мельчайших пирамидок, ограненных плоскостями {111}, а поверхности {110} сложены эшелоном параллельных ступеней, также ограненных плоскостями

{111}. Алмазы 4 группы, как и алмазы 3 группы выращивались с добавлением в систему титана, но скорость их роста была выше. Из практики выращивания кристаллов известно, что адсорбирующиеся примеси могут не только влиять на скорость роста граней, но и изменять габитус кристаллов [Чернов, 1980; Петров и др., 1983]. Это связано со спецификой адсорбции примеси, способной отравлять Применительно к только некоторых простых форм. алмазу грани В рассматриваемом случае это формы {100} и {110}. В результате данные грани прекращают расти, а на кристаллах алмаза образуются только грани октаэдра, то {100} {110} торможения. есть формы И являются гранями При хроматографическом анализе зафиксировано выделение метана, следовательно, этой примесью могут являться углеводороды.

Таким образом, появление габитусного ромбододекаэдра может быть связано не только с влиянием температуры и давления на рост кристаллов алмаза [Чепуров и др., 1982], но и с сильно восстановительными условиями в кристаллизационной системе. С другой стороны, появление углеводородов в системе в значительном количестве приводит к торможению роста граней {100} и {110} и появлению на их месте поверхностей, сложенных микроскопическими акцессориями, ограненными плоскостями октаэдра.

Результаты хроматографического анализа кристаллов алмаза (содержание компонентов в мг/кг; температура анализа 150°С)

Категория кристаллов [*] ,	CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	СО	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H _{4,6}	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	SO ₂ /HS
(Навеска, мг)												
1 (40)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	Сл.	0.0	0.0
1 (130)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2 (40)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2 (140)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3 (100)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3 (90)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3 (90)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4 (40)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4 (30)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4 (80)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Примечание: ^{*}Категории: 1 – янтарно-желтые октаэдрические кристаллы с второстепенными гранями {100}, {311}, {110}; 2 – серо-желтые октаэдрические кристаллы с второстепенными гранями {110}, {100}; 3 – бесцветные малоазотные кристаллы, комбинация {111} + {100}+{110} + {311}+{511}; 4 – черные непрозрачные кристаллы ромбододекаэдрического габитуса, часто в комбинации с гранями {111}, {100}.

4.7. Обсуждение и выводы

Как рассматривалось выше, механизм образования природных алмазов типа IIa и IIb пока точно не установлен. При выращивании искусственных кристаллов алмаза методом НРНТ для получения алмазов типа Па и Пь применяют так называемые геттеры азота. В роли геттера обычно выступают Al, Ti. Zr. Hf [Strong, Wentorf, 1991; Sumiya, Satoh, 1996]. Наиболее геттеры – это Al, Ti. Считается, что такие химические распространенные элементы как Ті связывают азот в нитриды. С другой стороны, в научной литературе нами не обнаружено описания нитридов (например, нитрида титана) в виде включений в искусственных алмазах. Считается, что образующиеся 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 было нами расчитано, металлический титан создает сильно восстановительную среду, отвечающую фугитивности $\int O_2$ на 15 порядков более низкой относительно буферного равновесия Fe-FeO [Чепуров и др., 2009b]. На рис. 4.23 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].



Рис. 4.23. Фугитивность кислорода буферных равновесий при давлении 5ГПа [Чепуров и др., 2009b].

Есть данные об использовании Zn в качестве геттера азота [Liu et al., 2011]. Эксперименты проводили в системах Fe-C, Fe-Ni-C. 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 нашей 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 5мас.% при P-5.5ГПа и T- 1350°C.

При хроматографическом анализе кристаллов алмаза типа Па нами был обнаружен метан, что свидетельствует о резко-восстановительной обстановке в системе [Жимулев и др., 2009а].

Подводя итоги главы, можно сделать следующие выводы:

Установлено, что количество включений ростовой среды в кристаллах алмаза типа IIb зависит от скорости роста алмаза. Включения появляются при скорости роста более 1 мг/ч, а при 4-5 мг/ч их количество достигает приблизительно 10% объема и более.

Разработан метод оценки количества включений ростовой среды (Fe-Ni сплава) в непрозрачных цветных синтетических кристаллах алмаза типа IIb. В основу метода положены магнитные свойства железо-никелевого сплава, используемого в качестве металла-катализатора.

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.

НРНТ-обработка синтетических алмазов типа IIb не приводит к существенным изменениям в пространственном распределении борсодержащих дефектов, изменению окраски бесцветных и окрашенных зон, что свидетельствует об отсутствии заметной диффузии бора между секторами роста.

Защищаемое положение №2

Кристаллы алмаза типа Па в системах Fe-Ni(Co)-Ti-C и типа Пb в системах Fe-Ni(Co)-Ti-B-C образуются при 5.5-6.0 ГПа и 1350-1450 °C при генерации резко-восстановительных условий. НРНТ-обработка алмазов типа Пb при 7 ГПа и 2000°C не приводит к изменению распределения примесных борсодержащих центров в кристаллах. Глава. 5. Образование свободного углерода (графита) при разложении CaCO₃ в восстановительных условиях при высоких Р-Т параметрах. Синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системах: CaCO₃-Ca(OH)₂-Fe; MgCO₃-Ca(OH)₂-Fe-SiO₂; Fe-C-Cepпeнтин при высоких Р-Т параметрах

5.1. Современные представления об окислительно-восстановительных условиях верхней мантии Земли

Мантия Земли, особенно верхняя мантия, сильно стратифицирована по окислительно-восстановительным условиям [Creighton et al., 2009]. Кроме того, в ранние геологические эпохи верхняя мантия была более восстановлена [Кадик, 2006]. Оценки окислительно-восстановительного потенциала мантийных перидотитов свидетельствует о значительной стратификации верхней мантии вплоть до очень низких величин фугитивности кислорода, соответствующих области устойчивости элементарного углерода, а не карбонатов [Woodland, Koch, 2003; Кадик, 2006; 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 соответствуют мантии 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 CaCO₃, устойчивы до очень высоких значений давления и температуры [Suito et al., 2001]. Разложение CaCO₃ на CaO, O₂ и C (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].

В последнее время актуализировались исследования, направленные на изучение абиогенного образования тяжелых углеводородов (ТУВ) в мантии Земли. Основным вопросом в данной концепции является возможность образования высокомолекулярных углеводородных соединений [Glasby, 2006; Sephton and Hazen, 2013].

Как известно, природный газ состоит из метана, этана, пропана и бутана, а ТУВ и, в частности, нефть представляет собой сложную смесь преимущественно линейных и циклических углеводородов от C_5 до C_{17} [Sephton and Hazen, 2013]. Ранее В экспериментальных исследованиях при высоких давлениях И температурах были зафиксированы метан и этан [Taylor and Foley, 1989; Jakobsson and Oskarsson 1990; Fedorov et al., 1992; Matveev et al., 1995; Сонин и др., 1997а]. Термодинамическое моделирование систем С–Н и С–О–Н показывает, что при высоком давлении высокомолекулярные углеводороды становятся устойчивыми [Chekaliuk, 1967; Kenney et al., 2002; Зубков, 2005]. В последние годы опубликовано несколько работ [Kutcherov et al., 2002; Scott et al., 2004; Chen et al., 2008; Sharma et al., 2009; Kolesnikov et al., 2009; Kutcherov et al., 2010; Чепуров 2011], можно квалифицировать И др., которые как попытки
экспериментального получения углеводородов с высоким молекулярным весом. Были синтезированы углеводороды, соответствующие по составу природному газу. Только в [Kutcherov et al., 2002, 2010] были зафиксированы пентан и гексан. Причем в этих исследованиях в качестве источника углерода использовали CaCO₃.

В настоящей главе будут рассмотрены следующие вопросы:

 устойчивость CaCO₃ при высоких Р-Т параметрах в восстановительных условиях;

– синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системах CaCO₃-Ca(OH)₂-Fe и MgCO₃-Ca(OH)₂-Fe-SiO₂ при высоких P-T параметрах;

– синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системе Fe-C-Серпентин при высоких P-T параметрах.

5.2. Разложение CaCO₃ в восстановительных условиях при высоких Р-Т параметрах

Эксперименты в системе CaCO₃-Ti+/- Ca(OH)₂ при 3 ГПа и 1300°С

Исходные составы герметизировали в платиновых ампулах, для создания восстановительной обстановки применяли металлический титан. Схема сборки реакционного объема описана в главе №2 (рис. 2.8, вариант №1). Параметры экспериментов №№ 4–31–10, 4–40–10 представлены в табл. 5.1.

Проведенные эксперименты показывают, что CaCO₃ при 3 ГПа и 1300°С в присутствии металлического титана не разлагается как в сухих условиях, так и в присутствии H₂O в исходной смеси.

Необходимо повторить, что металлический титан создает сильно восстановительную среду, отвечающую фугитивности $\int O_2$, на 15 порядков более низкой относительно буферного равновесия Fe-FeO [Чепуров и др., 2009b].

Взаимодействие CaCO₃ с Ті не было зафиксировано, возможно, вследствие относительно небольшой длительности опыта.

Хроматографический анализ газовой фазы, выделившейся из Pt ампулы в опыте № 4–31–10, показал наличие азота, захваченного при сборке ампулы до опыта, и следов CO₂ (табл.5.2). В ампуле из опыта № 4–40–10 кроме азота были выделены H₂O (90мг/кг) как следствие частичного разложения Ca(OH)₂, и CH₄ (2 мг/кг) (табл. 5.2).

	Cut			129	
№ опыта	Исходные в-ва,	Р, ГПа	T, ℃	Время,	Продукты
	MI			Ч	ОПЫТОВ
4–31–10*	CaCO ₃ , 152.1	3.0	1300	5	CaCO ₃
4-40-10*	CaCO ₃ , 120.5,	3.0	1300	5	$CaCO_3, Ca(OH)_2$
	Ca(OH) ₂ 20.2				
4–56–10**	CaCO ₃ , Fe	5.5	1300	24	CaCO ₃ ,
	(компоненты не				Са – ферриты
	взвешивали)				
4–58–10**	CaCO ₃ , Fe	5.5	1350	24	CaCO ₃ ,
	(компоненты не				Са – ферриты
	взвешивали)				
4–60–10**	CaCO ₃ , Fe	5.5	1400	24	CaCO ₃ ,
	(компоненты не				Са – ферриты
	взвешивали)				
4–65–10**	CaCO ₃ , Fe	5.5	1350	48	Са – ферриты,
	(компоненты не				FeO
	взвешивали)				
4–18–11***	CaCO ₃ , 140,	4.0	1350	5	Ca(WO ₄),
	Ca(OH) ₂ 10,				Са – ферриты,
	Fe 20				CaCO ₃ ,Ca(OH) ₂ ,
					FeO, С (графит)
1	1	1	1	1	

Условия и продукты экспериментов в системах CaCO₃-Ti +/- Ca(OH)₂ и CaCO₃-Fe +/- Ca(OH)₂,

Примечания:^{*} - схема сборки – CaCO₃ или смесь CaCO₃ с Ca(OH)₂ между «таблетками» металлического Ti. В герметичной платиновой ампуле; ^{**} - двухампульная схема сборки – исследуемый образец (CaCO₃ и карбонильное Fe) и контрольный образец – (карбонильное Fe и графит); ^{***} - схема сборки – CaCO₃ или смесь CaCO₃ с Ca(OH)₂, в центре образца карбонильное Fe, образец изолирован от стенок платиновой ампулы W-фольгой.

№ опыта, (навеска, мг)	CO_2	H ₂ O	H ₂	N_2	СО	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H _{4,6}	SO/H ₂ S
4–31–10 (325.3)	Сл.	0.0	0.0	40	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4-40-10 (325.2)	0.0	90	0.0	3.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0

Результаты хроматографического анализа газовой фазы, образовавшейся в системе CaCO₃-Ti +/- Ca(OH)₂ при 3 ГПа и 1300°C

Эксперименты в системе CaCO₃-Fe при 5.5 ГПа и 1300 - 1400°C

Эксперименты были проведены по «двухампульной» схеме сборки (рис. 2.8, вариант №2) реакционного объема – одна из ампул являлась контрольной (табл. 5.1). 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 полный, и только в опыте № 4–60–10 – частичный, с наличием перекристаллизованного графита. В исследованных образцах в течение опытов происходило разложение CaCO₃ с образованием твердых растворов Ca – ферритов. Были зафиксированы следующие фазы: CaFeO₂, CaFeO₃, CaFe₄O₇. Диагностика фаз проведена в соответствии со справочными данными [Inorganic, 1971]. В 24-часовых экспериментах еще оставался карбонат кальция, а в 48часовом опыте произошло его полное разложение. Необходимо отметить, что наличие твердого углерода ни визуально, ни рентгенографически достоверно не было установлено. Известно, что масса прессованной «таблетки» CaCO₃ толщиной 1 мм составляла приблизительно 110 мг. Таким образом, при полном разложении двух «таблеток» в опытах (например, в опыте № 4–65–10) должно

выделиться ~ 25 мг твердого углерода. Металлические части образцов растворяли в кислотах (HNO₃ и HCl), но твердого углерода в остатке также не обнаружили (даже на фильтре). Если бы фаза представляла собой карбид железа или твердый раствор углерода в железе, углерод должен был присутствовать после растворения. Вероятнее всего, поскольку система была открытой, углерод в виде CO₂ или CO улетучился из системы.

Разложение CaCO₃ при взаимодействии с Fe с образованием графита при 4.0 ГПа и 1350°C

Реакция взаимодействия CaCO₃ с железом была повторена в закрытой системе в платиновой ампуле (опыт № 4–18–11). Схема сборки реакционного объема описана в главе №2 (рис. 2.8, вариант №3), а параметры эксперимента представлены в табл. 5.1.

В продуктах опыта присутствовали Са-ферриты и остаточный СаСО3 вследствие неполного прохождения реакции (табл. 5.3). СаСО₃ присутствовал в виде арагонита как закалочной фазы (в предыдущих экспериментах также имел место арагонит, кроме опытов № 4-31-10 и 4-40-10, в которых наряду с присутствовал кальцит). Кроме указанных арагонитом фаз В образце диагностирован CaWO₄ (шеелит) – прозрачная оранжевая фаза на контакте карбоната кальция и вольфрама. Из данных рентгенографического фазового анализа (РФА) (табл. 5.3) следует, что наиболее интенсивный пик принадлежит именно CaWO₄, что объясняется спецификой отбора фаз для РФА, поскольку из образца выбирали именно проблемные части. Наибольший интерес представляет наличие в образце графита, чешуйчатые выделения которого диагностированы визуально и подтверждены РФА (табл. 5.3). Хроматографический анализ после вскрытия ампулы показал наличие азота, H₂O (99 мг/кг), CH₄ (2 мг/кг), H_2 (следы); СО₂ и СО не зафиксированы.

Таблица 5.3

Ι	$d_a \text{\AA}$	Фаза	Ι	$d_a { m \AA}$	Фаза
2	4.91	Ca(OH) ₂	2	2.37	Арагонит, СаFeO ₂
6	4.77	Шеелит (CaWO ₄)	1	2.34	Арагонит
5	3.38	Арагонит	1	2.30	Шеелит
4	3.35	Графит	4	2.15	FeO
2	3.27	Арагонит	1	2.11	Арагонит
10	3.11	Шеелит	3	1.98	Арагонит
2	3.07	Шеелит	3	1.93	Шеелит, Ca(OH) ₂
1	2.97	CaFe ₄ O ₇	1	1.88	Арагонит
1	2.75	CaFeO ₂	1	1.82	Арагонит
2	2.70	Арагонит	1	1.74	Арагонит
3	2.625	Ca(OH) ₂ , CaFe ₄ O ₇	1	1.73	Арагонит, СаFe ₄ O ₇
3	2.49	FeO, Арагонит			

Результаты рентгенографического анализа образца из опыта № 4–18–11

Обсуждение результатов

Предположим, что взаимодействие CaCO₃ с Fe начинается с появления CaFeO₂, как фазы, содержащей минимальное количество железа и кислорода по сравнению с другими Ca-ферритами, по реакции:

$$CaCO_3 + Fe \rightarrow CaFeO_2 + CO.$$

Обращает на себя внимание присутствие в продуктах опыта № 4–18–11 (табл.5.3) FeO, появление которого связано, вероятно, с окислением железа оксидом углерода: Fe+CO→FeO+C.

Поэтому образование CaFe₄O₇ (табл.5.3) можно связать с реакцией:

$$CaCO_3 + 4FeO \rightarrow CaFe_4O_7 + C.$$

Суммарная реакция: $2CaCO_3+5Fe+3CO \rightarrow CaFeO_2+CaFe_4O_7+5C$.

Образование шеелита, по-видимому, имело место в результате реакции:

 $CaCO_3 + W + CO \rightarrow CaWO_4 + 2C.$

Таким образом, все предложенные реакции, кроме первой, соответствующей началу процесса, идут с образованием твердого углерода.

В опытах №№ 4–58–10, 4–60–10, 4–65–10 устойчиво присутствовала фаза CaFeO₃, образовавшаяся по реакции:

$$CaCO_3 + Fe \rightarrow CaFeO_3 + C$$
,

либо

$$CaCO_3 + FeO \rightarrow CaFeO_3 + CO.$$

Как указывалось выше, в экспериментах, проведенных без герметичных Pt установлено. Количественный ампул, наличие твердого углерода не рентгенофазовый метод порошковой дифракции ограничения имеет ПО диагностике компонентов с небольшим содержанием в образце. Тем не менее, результат, полученный в серии этих экспериментов, достаточно неожиданный, если учитывать общее количество углерода в карбонатной фазе. По нашему мнению, это связано с частичным выносом CO или CO₂ из зоны реакции или наоборот, привносом кислорода из окружающей среды, что приводило к окислению углерода.

5.3. Синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) в системах CaCO₃-Ca(OH)₂-Fe и MgCO₃-Ca(OH)₂-Fe-SiO₂ при высоких Р-Т параметрах

При исследовании процесса разложения CaCO₃ в восстановительной обстановке с образованием тяжелых углеводородов нами было поставлено 3 опыта, различавшихся: по P-T параметрам, исходному составу реакционного объема и режиму охлаждения (табл. 5.4) [Сонин и др., 2014]. Исходные составы герметизировали в платиновых ампулах.

Опыт № 4-6-13

Опыт проведен в системе CaCO₃(140.3 мг)-Ca(OH)₂(10.1)-Fe_{металл}(10.5) при давлении 4.5 ГПа, температуре 1600 ° С, продолжительностью 17 ч. Схема сборки образца представлена в главе №2 (рис 2.8, вариант №4). Охлаждение образца в аппарате высокого давления провели закалкой.

Опыт № 4-8-13

Опыт проведен в системе MgCO₃(15.4 мг)-Са(OH)₂(14.3)-Fe_{металл}(51.9)-SiO₂(20.8) при давлении 4.0 ГПа, температуре 1400° С, продолжительностью 5 ч и последующим охлаждением образца до комнатной температуры при высоком давлении в течение 14 ч. В данном эксперименте Pt ампулу футеровали W фольгой толщиной 0.05 мм (массой 132.6 мг). Схема сборки образца представлена в главе №2 (рис 2.8, вариант №5).

Условия экспериментов в системах CaCO₃-Ca(OH)₂-Fe

No onu izo	DΓΠο	T °C	Drova	Иахалин й адатар	DOWN ON TOWN
л⊻опыта	г,1 11a	1, C	время,	исходный состав	гежим охлаждения
			Ч	ШИХТЫ, МГ	
4-6-13	4.5	1600	17	CaCO ₃ 140.3	Закалка
				5	
				Ca(OH) ₂ 10.1	
				()2	
				Fe _{метаци} 10.5	
4-8-13	4.0	1400	5	MgCO ₃ 15.4	Охлаждение до 20°С
				0	
				Ca(OH) ₂ 14.3	14 ч при P – 4. ГПа
				×)-	1
				Fe _{металл} 51.9	
				SiO ₂ 20.8	
4-10-13	3.0	1400	24	MgCO ₃ 7.7	Закалка
				Ca(OH) ₂ 7.0	
				Fe _{металл} 26.0	
				SiO ₂ 11.1	

и MgCO₃-Ca(OH)₂-Fe-SiO₂

Опыт № 4-10-13

Опыт проведен в системе MgCO₃ (7.7 мг)-Са(OH)₂ (7.0)-Fe_{металл}(26.0)- SiO₂ (11.1) при параметрах: 3 ГПа, 1400°С, продолжительностью 24 ч с охлаждением закалкой. В данном опыте измельченные и перемешанные компоненты поместили в Ті ампулу (высотой 6 мм, диаметром 5.0/3.3 мм, массой 328.4 мг), которую, в

свою очередь, вставили в Pt ампулу. Схема сборки образца представлена в главе №2 (рис 2.8, вариант №6). Поскольку эксперимент проведен в закрытой системе (для сохранения летучих продуктов) титан использовали в качестве поглотителя кислорода, образующегося при восстановлении CO₂ и H₂O.

Результаты экспериментов

После вскрытия Pt ампул во всех трех опытах зафиксированы: азот (N_2) , диоксид углерода (CO₂), вода (H₂O) и метан (CH₄), но в разных пропорциях.

Опыт № 4-6-13

Основным компонентом в составе выделившихся из ампулы летучих являлась вода, а метан имел явно подчиненное значение. В твердой части образца присутствовал карбонат кальция двух типов: исходный и интерстициальный с железом до 0.25 мас. %. Таким образом, взаимодействие между компонентами в эксперименте было минимальным.

Опыт № 4-8-13

В ампуле основным компонентом был CO₂, а H₂O, наоборот, имела подчиненное значение, углеводородов кроме метана не зафиксировано. В твердой части образца зафиксированы: клинопироксен, оливин, вюстит, шеелит (табл. 5.5, рис. 5. 1). Поскольку кальциевые ферриты не были обнаружены, как в работах [Scott et al., 2004; Чепуров и др., 2011], можно предположить, что взаимодействие происходило в соответствии со следующими основными реакциями:

$$MgCO_3 + SiO_2 \rightarrow MgSiO_3 + CO_2;$$
(1)

$$MgCO_3 + MgSiO_3 \rightarrow Mg_2SiO_4 + CO_2;$$
(2)

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O;$$
 (3)

$$4Fe + 2H_2O + CO_2 \rightarrow 4FeO + CH_4.$$
(4)

Разложение магнезита обусловлено взаимодействием с SiO₂ с образованием клинопироксена и выделением СО₂ (реакция 1). Так как в обнаружен продуктах опыта оливин, TO, очевидно, новообразованный клинопироксен, в свою очередь, реагировал с магнезитом с появлением оливина в соответствие с реакцией (2). Параллельно шло разложение гидроксида кальция в соответствие с реакцией (3). Избыток воды, по-видимому, окислял металлическое железо до вюстита с выделением метана (реакция 4). Кроме того, железо в виде изоморфоной примеси вошло в оливин и клинопироксен.

Таблица 5.5

Компоненты	Срх	Срх	Ol	Ol	Sch	Sch	Wst	Wst
	1	2	3	4	6	7	8	9
SiO ₂	54.4	52.9	23.9	36.5	0.0	0.0	10.4	10.6
Al_2O_3	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.4	0.5
Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
FeO	8.4	9.8	55.9	35.5	1.3	3.7	85.9	81.7
MgO	14.0	13.2	13.6	27.0	0.0	0.0	1.6	1.6
CaO	23.2	23.2	0.8	0.9	18.6	18.6	2.2	2.5
WO ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	77.8	77.3	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	5.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Сумма	100	99.1	99.9	99.9	97.7	99.6	100.5	96.9

Химический состав минералов из опыта № 4-8-13 (мас. %)

Примечания: Срх-клинопироксен; Оl-оливин; Sch-шеелит; Wst-вюстит.



Рис. 5.1. Микрофотографии продукта опыта № 4–8–13 в системе $MgCO_3-Ca(OH)_2$ -Fe_{металл}-SiO₂-W_{фольга} при 4.0 ГПа и 1400 [°]C в Pt ампуле. Срх–клинопироксен; Ol–оливин; Schl-шеелит; Wst–вюстит. Состав шихты: $MgCO_3 - 15.4$ мг; Ca(OH)₂ - 14.3 мг; Fe - 51.9 мг; SiO₂ - 20.8 мг; W_{фольга} - 132.6 мг. Фотографии в отраженных электронах.

Опыт № 4-10-13

В опыте обнаружены углеводородные компоненты (рис. 5.2): налканы (парафины) и их производные, альдегиды, предельные одноатомные спирты, кетоны. Среди углеводородов и их производных н-алканы составили 25.3 %, альдегиды – 56.2 %, предельные одноатомные спирты – 9.4 %,



Рис. 5.2. 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.

кетоны – 0.8 % и неидентифицированные углеводороды – 8.3 % (табл. 5.6). В твердой части образца установлены следующие основные фазы: вюстит, оливин, периклаз, перовскит, непрореагировавшая часть H₂O сконцентрировалась в брусите в интерстициях между зернами основных фаз (рис. 5.3). Как и в эксперименте № 4–8–13 процесс взаимодействия исходных компонентов на ранней стадии предположительно происходил по реакциям (1) - (3). Но отсутствие клинопироксена в продуктах опыта свидетельствует о более глубокой

степени взаимодействия. Поэтому кальций сконцентрировался в перовските и неидентифицированной СаТі-фазе (табл. 3.7). А избыток магния обусловил появление периклаза. В качестве незначительной примеси в образце обнаружен шеелит и вольфрамит – следствие истирания исходных компонентов при подготовке эксперимента в ступке из карбида вольфрама.

Таблица 5.6

Время фиксации,	Идентифицированное	Площадь	% нормализованной
МИН	соединение	пика	площади
8.60	Бутан (С ₄ Н ₁₀)	81000	0.5
8.80	2-Пропанон (С ₃ Н ₆ О)	68000	0.4
9.76	Изобутан (С ₄ H ₁₀)	58000	0.3
10.26	Пентан (С5H12)	43000	0.2
12.16	Бутаналь (С ₄ Н ₈ О)	103000	0.6
13.48	3-Метилпентан, (C ₆ H ₁₄)	80000	0.5
13.93	Гексан (C ₆ H ₁₄)	239000	1.5
15.50	2-Гексанон (С ₆ H ₁₂ O)	69000	0.4
16.50	Пентаналь (С ₅ H ₁₀ O)	140000	0.9
18.08	Гептан (C ₇ H ₁₆)	84000	0.6
20.81	Гексаналь (C ₆ H ₁₂ O)	257000	1.7
22.10	Октан (С ₈ Н ₁₈)	121000	0.8
24.85	Гептаналь (C ₇ H ₁₄ O)	191000	1.3
25.83	Нонан (С ₉ Н ₂₀)	228000	1.5
27.23	неидентифицированный	483000	3.3
28.56	Октаналь (C ₈ H ₁₆ O)	406000	2.7
29.27	неидентифицированный	139000	0.9
29.54	2-Этил-1-Гексанол, (С ₈ H ₁₈ O)	1404000	9.4
30.11	Декан (C ₁₀ H ₂₂)	78000	0.5
31.91	Нонаналь (С ₉ Н ₁₈ О)	2289000	15.2
32.42	неидентифицированный	143000	0.9
34.46	Ундекан (C ₁₁ H ₂₄)	211000	1.4
35.02	Деканаль (C ₁₀ H ₂₀ O)	5125000	33.8
35.38	неидентифицированный	479000	3.2
39.17	Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	588000	3.9
44.62	Тетрадекан (С14Н30)	1075000	7.1
53.08	Пентадекан (С15Н32)	603000	4.0
66.21	Гексадекан (C ₁₆ H ₃₄)	372000	2.5

Состав углеводородов (кроме CH₄) и их производных из опыта № 4-10-13

Примечание: Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме в интервале m/z = 56.50-57.50.



Рис. 5.3. Микрофотографии продукта опыта (4-10-13) в системе MgCO₃-Ca(OH)₂-Fe_{металл}-SiO₂ при 3.0 ГПа и 1400 ^оС в Pt ампуле. Ol–оливин; Schl–шеелит; Wst–вюстит; Wolf–вольфрамит; Per–периклаз; Brct–брусит; Prv–перовскит; Pt–тетраферроплатина; Ti-Fe-Pt–неидентифицированная Ti-Fe-Pt-содержащая фаза. Состав шихты: MgCO₃ – 7.7 мг; Ca(OH)₂ – 7.0 мг; Fe – 26.0 мг; SiO₂ – 11.1 мг; Ti ампула (h=6 мм; диаметр – 3.3х5.0 мм) – 328.4 мг. Фотографии в отраженных электронах.

Компоненты	Ol	Ol	Per	Prv	Wst	F-1
	1	2	3	6	7	8
SiO ₂	33.8	32.8	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	2.8	59.0	0.0	14.6
Al_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Cr_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0
FeO	45.1	53.0	0.4	0.8	99.2	2.5
MgO	20.0	13.7	94.1	0.4	0.0	0.9
CaO	0.6	0.5	1.8	39.9	0.0	82.9
WO ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Сумма	99.5	100	99.1	100.1	99.8	101.2

Химический состав минералов из опыта № 4–10–13 (мас. %)

Примечания: Ol-оливин; Wst-вюстит; Per-периклаз; Prv-перовскит; F-1 неидентифицированная CaTi-содержащая фаза.

Обсуждение результатов

Проведенное термодинамическое моделирование показало устойчивость ТУВ, в том числе кислородсодержащих, в условиях верхней мантии [Чекалюк, 1986; Зубков, 2005]. В настоящей работе экспериментально доказана такая возможность, причем синтез ТУВ осуществлен по самому сложному варианту – из кислородсодержащих соединений (СО₂ и H₂O), использованных в качестве источников углерода и водорода [Сонин и др., 2014].

5.4. 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°С (табл. 5.8) [Tomilenko et al., 2015]. Схема сборки образца представлена в главе №2 (рис. 2.8, вариант №7). В качестве образцов использовали перемешанные порошки химически чистого графита и металлического железа, а также природного серпентина из офиолитов Восточного Саяна (Россия).

Таблица 5.8

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

Условия экспериментов в системе Fe-C-серпентин

Примечание: ^{*}Вес графита – графитовая ампула + порошок графита.

Химический состав газовой фазы после экспериментов Эксперименты при Р – 2.0 ГПа

По результатам хроматографитческого анализа газовая фаза представлена азотом, углекислым газом и водой, кроме них диагностированы следующие метана, этана, пропана и бутана, до углеводороды: от насыщенных (пентан – гексадекан). Также в углеводородов газовой фазе образцов идентифицированы альдегиды и кетоны, спирты, азотсодержащие компоненты (табл. 5.9). В экспериментах, охлаждение которых проводили закалкой (табл. 5.8), количество летучих компонентов заметно больше по номенклатуре. При этом получен полный набор предельных углеводородов от метана (СН₄) до гексадекана (С16Н34). В экспериментах с медленным охлаждением образцов имел место выраженный разрыв. Присутствовали предельные углеводороды от метана до октана (C₈H₁₈) и ряд тетрадекан (C₁₄H₃₀) – гексадекан (C₁₆H₃₄). Возможно, при медленном охлаждении происходило разделение системы на легкую и тяжелую фракции.

Интерпретация хроматограммы газовой фазы, извлеченной из Pt ампулы (опыт № 4–16–13) при ударном вскрытии в токе газа-носителя – гелия (нагрев колонки по программе: 70°C(hold 2.00 min)-ramp 25°/min -150°C(hold 0.10 min)-ramp 5°/ min -270°C(hold 60.00 min))

Время фиксации, мин	Идентифицированное соединение	Площадь пика ¹ (TIC)	Площадь пика ² (m/z=56.50- 57.50)	Площадь пика ³ (m/z=42.50- 43.50)
3.12	Азот (N ₂)	78920116	-	-
3.28	Метан (СН ₄)	619804047	-	-
3.85	Углекислый газ (CO ₂)	123907164	-	-
4.06	Этан (C ₂ H ₆)	16399250	-	-
5.15	Вода (H ₂ O)	379562558	-	-
9.13	2-Пропанон (С ₃ Н ₆)	-	42936	2458015
10.39	Пентан (С ₅ H ₁₂)	-	56199	705275
12.45	Бутаналь (С ₄ Н ₈ О)	-	34339	189022
12.58	2-Бутанон (С ₄ Н ₈ О)	-	22107	1423607
13.02		-	8672	252564
13.53	Карбамат аммония	-	14428	560894
13.95	$CH_6N_2O_2$	-	63628	224723
14.22	Гексан (C ₆ H ₁₄)	-	116050	256234
14.95	1-Бутанол (С ₄ H ₁₀ O)	-	22927	479728

Продолжение табл. 5.9

r				
15.73	2-Амино- 1- Пропанол	-	43819	423663
	(C_3H_9NO)			
16.56	3-Метил-2-Бутанон, (C ₅ H ₁₀ O)	-	-	514164
16.83	Пентаналь(C ₅ H ₁₀ O)	-	99614	410072
18.42	Гептан (C ₇ H ₁₆)	-	29245	524400
21.19	Гексаналь (C ₆ H ₁₂ O)	-	148887	300707
22.49	Октан (C ₈ H ₁₈)	-	82438	205530
24.96	2-Гептанон (C ₇ H ₁₄ O)	-	61365	240870
25.26	Гептаналь (C ₇ H ₁₄ O)	-	104290	287917
26.28	Бензальдегид (C ₇ H ₆ O)	-	104375	175388
27.88	2-Этилгексаналь (С ₈ H ₁₆ O)	-	324681	337396
28.14	Не установл.	-	-	85880
28.66	2-Октанон (С ₈ Н ₁₆ О)	-	180997	211290
28.98	Октаналь (C ₈ H ₁₆ O)	-	144843	353040
30.02	2-Этил-1-Гексанол, (С ₉ Н ₁₈ О)	-	1762968	962856
33.08	Нональ (C ₉ H ₁₈ O)	-	407793	331920
39.27	Деканаль (С ₁₀ Н ₂₀ О)	-	407951	594170
48.07	Не установл.	-	-	96216

Окончание табл. 5.9

49.39	Ундеканаль	-	263810	265065
	$(C_{11}H_{22}O)$			
53.44	Не установл.	-	313876	189422
69.48	Тетрадекан (С ₁₄ Н ₃₀)	-	395819	318315
48.83	Тетрадекан (С ₁₄ Н ₃₀)	6309125	682174	507565
60.86	Пентадексан (С ₁₅ Н ₃₂)	52740614	6193417	6046469
80.03	Гексадексан (С ₁₆ Н ₃₄)	61525111	7894086	7683437

Примечания: ¹Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме по полному ионному току с полностью вычтенным фоном (возможно сравнение между собой);

²Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с полностью вычтенным фоном в интервале m/z=56.50-57.50.

³Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с полностью вычтенным фоном в интервале m/z=42.50-43.50.

⁴В рамке соединения, экстрагированные с аналитической колонки при повторном нагреве при более высокой температуре изотермической выдержки, а именно по программе: 70° C(hold 2.00 min)-ramp 25° /min -150°C(hold 0.10 min)-ramp 5° /min -290°C(hold 60.00 min). В хроматограмме по полному ионному току это единственные и отлично проявленные пики, приводимые площади в TIC и интервалах m/z полезны для определения коэффициентов перевода из TIC в селективный диапазон m/z и обратно.

Эксперименты при Р – 4.0 ГПа

Во всех экспериментах кроме азота, CO_2 и H_2O диагностированы углеводороды: от метана, этана, пропана и бутана, до насыщенных углеводородов (пентан – гексадекан). Кроме них, в газовой фазе образцов идентифицированы альдегиды и кетоны, спирты, азотсодержащие компоненты (табл. 5.10, 5.11, рис. 5.4, 5.5). В экспериментах, охлаждение которых проводили закалкой (табл. 5.8), количество летучих компонентов заметно больше по номенклатуре. При этом получен полный набор предельных углеводородов от метана (CH₄) до гексадекана (C₁₆H₃₄). В экспериментах с медленным охлаждением образцов имел место выраженный разрыв. Присутствовали предельные углеводороды от метана до октана (C₈H₁₈) и ряд тетрадекан (C₁₄H₃₀) – гексадекан (C₁₆H₃₄). Возможно, при медленном охлаждении происходило разделение системы на легкую и тяжелую фракции.



Рис.5.4. Фрагмент хроматограммы летучих компонентов (а - в интервале m/z = 56.50-57.50; б - в интервале m/z = 42.50-43.50), выделившихся при вскрытии Pt ампулы с продуктами опыта № 4-13-13 в системе графит-серпентин-металлическое железо.1 – Ацетальдегид (C₂H₄O); 2 – Бутан (C₄H₁₀); 3 – 2-Пропанон (C₃H₆O); 4 – Пентан (C₅H₁₂); 5 – 2-Бутанон (C₄H₈O); 6 – 2,4-Диметилпентан (C₇H₁₆); 7 – 1-Бутанол (C₄H₁₀O); 8 – 1-Мезокси-2-Пропиламин (C₄H₁₁NO); 9 – Гидроксимочевина (CH₄N₂O₂); 10 – Пентаналь (C₅H₁₀O); 11 – 1-Изопропилдиазиридин (C₄H₁₀N₂); 12 – 3-Метилпентаналь (C₆H₁₂O); 13 – Гексаналь (C₆H₁₂O); 14 – Октан (C₈H₁₈); 15 – 3-Метилгексаналь (C₇H₁₄O); 16 – Гептаналь (C₇H₁₄O); 17 – 2-Октанон (C₈H₁₆O); 18 – Октаналь (C₈H₁₆O); 19 – Нонаналь (C₉H₁₈O); 20 – Деканаль (C₁₀H₂₀O); 21 – Тетрадекан (C₁₄H₃₀); 22 – Пентадекан (C₁₅H₃₂).

Интерпретация хроматограммы газовой фазы, извлеченной из Pt ампулы (опыт № 4–13–13) при ударном вскрытии в токе газа-носителя – гелия (нагрев колонки по программе: 70°C(hold 2.00 min)-ramp 25°/min -150°C(hold 0.10 min)-ramp 5°/ min -270°C(hold 60.00 min))

Время	Идентифицированное	Соотношение	Площадь	Площадь
фиксации,	соединение	Сигнал/	пика ¹	пика ²
МИН		ШУМ	(m/z=56.50	(m/z=42.50
			-57.50)	-43.50)
3.37	Азот (N ₂)	258 (27-29)	36120414	-
4.04	Углекислый газ (CO ₂)	858(43-45)	555267106	-
5.13	Вода (H ₂ O)	16(17.5-18.5)	22708676	-
5.79	Ацетальдегид (С ₂ H ₄ O)	9	60430	-
6.05	Бутан (С ₄ H ₁₀)	24	243484	1373925
9.10	2-Пропанон (С ₃ Н ₆ О)	46	689362	2544187
11.08	Пентан (С ₅ H ₁₂)	50	19081	538909
12.21	Бутаналь (C ₄ H ₈ O)	5	28374	405234
12.55	2-Бутанон (С ₄ Н ₈ О)	29	274706	1202435
13.15	2,4-Диметилпентан,	24	175119	256009
	(C_7H_{16})			
14.19	Гексан (C ₆ H ₁₄)	9	57046	183158
14.95	1-Бутанол (C ₄ H ₁₀ O)	3	21574	479398

Продолжение таблицы 5.10

15.87	Не установл.	2	26214	347246
16.17	1-Мезокси-2- Пропиламин (C ₄ H ₁₁ NO)	8	49256	56818
16.52	Гидрокисмочевина (CH ₄ N ₂ O ₂)	2	3338	234414
16.77	Пентаналь (C ₅ H ₁₀ O)	12	71720	90104
18.00	Гептан (C ₇ H ₁₆)	2	60735	71081
18.38	1-Изопропил- диазирин (C ₄ H ₁₀ N ₂)	3	26992	101199
19.44	Не установл.	18	337487	72527
20.81	3-Метилпентаналь, (C ₆ H ₁₂ O)	18	146530	211893
21.13	Гексаналь (C ₆ H ₁₂ O)	20	188934	140598
22.43	Октан (C ₈ H ₁₈)	11	210337	305439
24.88	2-Гептанон (С ₇ Н ₁₄ О)	9	102396	314738
25.15	3-Метилгексаналь (C ₇ H ₁₄ O)	28	263092	362059
26.19	Гептаналь (C ₇ H ₁₄ O)	36	281485	330596
27.82	б-Метил-2-Гептанон (С ₈ H ₁₆ O)	11	76053	327664
28.06	Не установл.	2	30644	188155
28.60	2 – Октанон (C ₈ H ₁₆ O)	2	38896	321111
28.94	Октаналь (C ₈ H ₁₆ O)	50	364832	522494

29.70	Не установл.	13	63962	105450
32.01	2-Нонанон (С ₉ Н ₁₈ О)	2	56191	201556
32.34	Нонаналь (C ₉ H ₁₈ O)	96	708909	488197
32.92	Не установл.	19	161704	147271
35.20	2-Деканон (С ₁₀ Н ₂₀ О)	12	77358	177712
35.54	Деканаль (С ₁₀ Н ₂₀ О)	41	471826	757859
46.34	Тетрадекан (С ₁₄ Н ₃₀)	23	460828	321653
55.77	Пентадекан (С ₁₅ Н ₃₂)	61	1479152	1396790
70.98	Гексадекан (С ₁₆ Н ₃₄)	28	862405	716859

Примечания: ¹Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме в различных диапазонах m/z (с 5.79 минуты в интервале m/z=56.50-57.50, возможно сравнение между собой); ²Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме в интервале m/z=42.50-43.50.



Рис. 5.5. 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 графитсерпентин-металлическое железо. 1 – Изобутан (C₄H₁₀); 2 – Бутан (C₄H₁₀); 3 – 2-Пропанон (C₃H₆O); 4 – Изопентан (C₅H₁₂); 5 – Пентан (C₅H₁₂); 6 – 2-Бутанон (C₄H₈O); 7 – 2-Метилпентан, (C₆H₁₄); 8 – Гексан (C₆H₁₄); 9 – 1-Бутаналь (C₄H₁₀O); 10 – 3-Метил-2-Бутанон (C₅H₁₀O); 11 – 2-Этил Гексаналь (C₈H₁₈O); 12 – Тетрадекан (C₁₄H₃₀).

Интерпретация хроматограммы газовой фазы, извлеченной из Pt ампулы (опыт № 4–15–13) при ударном вскрытии в токе газа-носителя – гелия (нагрев колонки по программе: 70°C(hold 2.00 min)-ramp 25°/min -150°C(hold 0.10 min)-ramp 5°/ min -270°C(hold 60.00 min))

Время фиксации,	Идентифицированное соединение	Площадь пика	Площадь пика ¹	Площадь пика ²		
МИН		(TIC)	(m/z=56.50-	(m/z=42.50-		
			57.50)	43.50)		
3.06	Метан (СН ₄)	3629095049	-	-		
3.93	Этан (C ₂ H ₆)	1561877656	-	-		
5.10	Вода (H ₂ O)	8298548401	-	-		
5.52	Пропан (C ₃ H ₈)	453753910	_	206222599		
7.14	Изобутан (С ₄ Н ₁₀)	57503218	550931	19037873		
7.59	Бутан (C ₄ H ₁₀)	190299952	1624270	72404725		
9.11	2-Пропанон (С ₃ Н ₆ О)	20034444	149782	3201738		
9.95	Изопентан (C ₅ H ₁₂)	22389668	1170266	2572437		
10.46	Пентан (С ₅ Н ₁₂)	46204507	971074	7975340		
12.55	2 – Бутанон (C ₄ H ₈ O)	-	59453	1634599		
13.51	2-Метилпентан, (С ₆ H ₁₄)	-	43489	732905		
14.23	Гексан (С ₆ Н ₁₄)	8831720	468405	672790		

Окончание таблицы 5.11

14.89	1-Бутанол (C ₄ H ₁₀ O)	_	25800	855413
16.56	3-Метил- 2-Бутанон (C ₅ H ₁₀ O)	-	37075	576644
30.05	2-Этил 1-Гексаналь, (С ₈ Н ₁₈ О)	-	1360595	1255801
37.13	Бензотиазол (C ₇ H ₅ NS)	-	21039	85330
69.80	Тетрадекан (C ₁₄ H ₃₀)	-	1648448	757754

Примечания: ¹Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с полностью вычтенным фоном в различных диапазонах m/z (с 5.79 минуты в интервале m/z=56.50-57.50, возможно сравнение между собой).

²Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с полностью вычтенным фоном в интервале m/z=42.50-43.50.

Таким образом, как в экспериментах при давлении 2 ГПа, так и при 4 ГПа спектр компонентов в основном аналогичен (табл. 5.9, 5.10, 5.11). В экспериментах, охлаждение которых проводили закалкой (табл. 5.8), количество летучих компонентов достоверно больше. При этом получен полный набор предельных углеводородов от метана (CH₄) до гексадекана (C₁₆H₃₄). В экспериментах с медленным охлаждением образцов имел место выраженный разрыв. Присутствовали предельные углеводороды от метана до октана (C₈H₁₈) и ряд тетрадекан (C₁₄H₃₀) – гексадекан (C₁₆H₃₄). Возможно, при медленном охлаждении происходило разделение системы на легкую и тяжелую фракции. Но этот вопрос требует специального экспериментального исследования.

Фазовый состав твердой части образцов

В твердой части образцов присутствовали: оливин, ортопироксен, металлическое железо, вюстит, карбид железа. В качестве второстепенных фаз зафиксирован хромит, а при 4.0 ГПа - гранат, пентландит, как следствие использования в экспериментах природного образца серпентина (табл. 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, рис. 5.6 – 5.8).

Взаимодействие в образцах при высоком давлении и высокой температуре начиналось с разложения серпентина на оливин и ортопироксен. При высоком давлении это происходит выше 700°С [Ulmer and Trommsdorf, 1995; Wunder and Schreyer, 1997]. Выделившаяся при этом вода концентрируется во включениях в новообразованных минералах (Ol и Opx) и, главным образом, в интерстициях между ними [Чепуров и др., 2012b]. Следовательно, вода находилась в свободном состоянии. Далее, возможно, происходило взаимодействие H₂O с графитом по реакции:

$$2C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2.$$

Протекание данной реакции в глубинах Земли при избытке углерода допускал еще Э. Б. Чекалюк [Chekaliuk, 1967]. А появление высокомолекулярных углеводородов связано с полимеризацией метана [Kenney et al., 2002]. Обнаружение вюстита и карбида железа в твердых продуктах опытов объясняется следующей реакцией:

$$5Fe + CO_2 \rightarrow Fe_3C + 2FeO.$$

Тем не менее, нельзя исключать и взаимодействие H₂O непосредственно с железом с образованием водорода:

$$Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2.$$

В этом случае образование углеводородов связано с реакцией гидрогенизации графита:

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4.$$

Процесс гидрогенизации графита широко известен, причем железо является его катализатором [Tomita and Tamai, 1974; Goethel et al., 1988]. Процесс

гидрогенизации также возможен, если в качестве источника углерода присутствует алмаз [Chepurov et al., 2002], что, вероятно, характерно для более высоких P-T параметров.

Таблица 5.12

Компоненты	Ol	Ol	Ol	Ol	Opx	Opx	Gar	Gar	Gar	Gar
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	41.9	39.6	36.7	33.0	54.9	48.2	44.2	43.9	45.1	43.1
TiO_2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.6	23.6	23.8	20.8	23.1
Cr_2O_3	0.0	0.4	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.3	0.7	0.3
FeO	3.4	17.8	30.1	48.9	2.9	7.3	2.3	3.6	4.3	7.0
MnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.3	0.4
MgO	54.4	43.1	32.5	18.0	40.4	42.8	28.8	27.7	27.8	24.3
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	1.1	1.1	2.0
Сумма	99.7	100.9	99.3	99.9	100.0	99.2	100.0	100.4	100.1	100.2

Химический состав минералов из продуктов опыта № 4–15–13 (мас. %)

Примечания: Ol-оливин; Орх-ортопироксен; Gar-гранат.

Компоненты	Chr	Chr	Chr	Chr	Wst	Wst	Pn	Pn	Cem	Cem
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al_2O_3	3.9	10.2	10.1	10.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr_2O_3	61.5	60.5	60.6	58.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
FeO	24.0	18.1	17.0	20.3	99.5	97.5	0.0	0.0	0.0	0.0
MnO	1.6	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	8.0	11.3	11.8	9.1	0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.1	3.0	91.3	92.6
Ni	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	72.2	69.1	0.0	0.0
Со	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.3	0.0	0.0
Cu	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	18.9	26.8	0.0	0.0
As	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
С	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.7	7.4
Сумма	100.2	100.1	99.5	100.3	99.5	99.2	99.6	99.2	100.0	100.0

Химический состав минералов из продуктов опыта № 4–15–13 (мас. %)

Примечания: Chr-хромит; Wst-вюстит; Pn-пентландит; Сет-карбид железа.

Компоненты	Ol	Ol	Ol	Ol	Opx	Opx	Gar	Gar	Gar	Gar
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	44.4	40.2	38.5	35.9	52.7	56.2	44.2	43.9	41.0	40.9
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
Al_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	1.1	20.6	23.6	19.3	15.4
Cr_2O_3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.4	4.4	3.5
FeO	4.6	13.4	19.9	35.6	3.4	1.8	3.5	3.6	12.9	14.2
MnO	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	50.4	45.7	41.4	28.5	41.5	40.2	31.2	26.7	19.5	23.8
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.6	1.1	2.5	2.1
Сумма	99.9	99.3	99.8	100.0	99.9	99.5	100.1	99.3	99.8	99.9

Химический состав минералов из продуктов опыта № 4–13–13 (мас. %)

Примечание: Ol-оливин; Орх-ортопироксен; Gar-гранат.

Компоненты	Chr	Chr	Chr	Chr	Wst	Wst	Cem	Cem
	1	2	3	4	5	6	9	10
SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.6	0.4	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Al_2O_3	5.4	11.5	10.8	4.8	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr_2O_3	55.6	55.8	58.8	59.3	0.0	0.0	0.0	0.0
FeO	29.5	18.2	16.9	22.4	99.8	99.9	0.0	0.0
MnO	2.5	2.4	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	4.6	9.6	11.0	8.5	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO	0.9	0.8	0.8	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	92.0	91.4
Ni	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Со	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
As	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
С	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0	8.6
Сумма	99.7	98.7	98.3	98.4	99.8	99.9	100.0	100.0

Химический состав минералов из продуктов опыта № 4–13–13 (мас. %)

Примечания: Chr- хромит; Wst-вюстит; Сет-карбид железа.



Рис. 5.6. Микрофотографии продуктов опыта № 4–13–13 в системе графит-серпентинметаллическое железо при 4.0 ГПа и 1200 °С в Рt ампуле. ОІ–оливин; Орх–ортопироксен; Gar–гранат; Chr–хромит; Wst–вюстит; Сет–карбид железа; Ir–металлическое железо. Фотографии в отраженных электронах.



Рис. 5.7. Микрофотографии продуктов опыта № 4–15–13 в системе графит-серпентинметаллическое железо при 4.0 ГПа и 1200 °С в Рt ампуле. ОІ–оливин; Орх–ортопироксен; Gar–гранат; Chr–хромит; Wst–вюстит; Pn–пентландит; Сет–карбид железа; Ir–металлическое железо. Фотографии в отраженных электронах.



Рис. 5.8. Микрофотографии продуктов опыта № 4–15–13 в системе графит-серпентинметаллическое железо при Р=4.0 ГПа и Т=1200 °С в Рt ампуле. ОІ–оливин; Орх–ортопироксен; Gar–гранат; Chr и Chr₁–хромиты с различным содержанием Fe, Ti, Al, Cr, Mg, и Zn; Wst–вюстит; Pn и Pn₁–пентландиты с различным содержанием Fe, Al, Co и Cu; Cem–карбид железа; Ir и Ir₁–металлическое железо. Фотографии в отраженных электронах.
5.5. Основные выводы

1. Проведенное экспериментальное исследование показало, что CaCO₃ 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 CaCO₃ происходило только в случаях химического взаимодействия с железом (или вольфрамом, как частный случай). В закрытой системе твердый углерод выделяется 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 1273-1923 К в системе (Mg,Ca)CO₃-Fe зафиксировано образование алмазов. Необходимо также отметить исследование Н.С. Мартиросян с соавторами [Мартиросян и др., 2015; Martirosyan et al., 2015] реакций в системах CaCO₃-Fe, MgCO₃-Fe, при 6ГПа и 1273-1873 К. Установлено, что при температурах 1473-1673 К в системе CaCO₃-Fe наряду с карбонатитовым расплавом, кальциевым вюститом ((Ca,Fe)O) и карбидом (Fe₃C) образуется графит; при 1873 К графит образуется вместе с карбонатитовым расплавом, кальциевым вюститом ((Ca,Fe)O). Реакции в системе MgCO₃-Fe протекают в два раза быстрее по сравнению с предыдущей системой, при этом продуктом реакций также, кроме карбонатитового расплава, магнезиовюстита и карбида (Fe₃C) является графит.

2. Нами впервые экспериментально осуществлен синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) при 1400 °С и 3 ГПа из карбоната магния в присутствии H₂O, причем синтез ТУВ осуществлен по самому сложному варианту – из кислородсодержащих соединений (СО₂ и H₂O), использованных в качестве источников углерода и водорода [Сонин и др., 2014]. При таком способе образования углеводородов главной проблемой является связывание кислорода.

3. В системе Fe-C-серпентин при 1200 °C и 2-4 ГПа нами впервые экспериментально получены предельные углеводороды парафинового ряда вплоть до гексадекана (C₁₆H₃₄). [Tomilenko et al., 2015]. Присутствие

кислородсодержащих углеводородных соединений в наших экспериментах вызвано избытком кислорода при недостатке водорода в исследуемой системе.

Защищаемое положение №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).

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

6.1. Отжиг силикатных и оксидных включений в алмазах

Минеральные включения, захваченные природным алмазом при его росте, свидетельствуют о ростовой среде, отражают геохимические особенности состава силикатного субстрата верхней мантии [Соболев, 1974; Meyer, 1987]. На включений выделено два устойчивых парагенезиса основании изучения включений в алмазах: ультраосновной (У-тип) и эклогитовый (Э-тип) [Соболев, 1974; Meyer, 1987]. Оба типа включают также сульфиды и самородное железо [Соболев и др., 2001]. Таким образом, информация, полученная при изучении включений, очень ценна для понимания среды, минерального состава с глубоких горизонтов. Для точной диагностики необходимо экспериментально подтвердить, что включения в алмазах не претерпели изменений после захвата и достаточно точно отображают среду, из которой были захвачены. Как уже отмечалось в предыдущих главах, большинство природных алмазов образовывалось в мантии Земли значительно ранее их выноса кимберлитовыми и лампроитовыми расплавами к дневной поверхности, то есть алмазы после кристаллизации длительное время находились в мантии Земли (сотни миллионов и даже миллиарды лет) [Richardson et al., 1984, 1999; Haggerty, 1986]. Таким образом, экспериментальные исследования, были необходимы подтверждающие сохранность включений в неизменном состоянии или же демонстрирующие

возможность их изменений, что, в свою очередь, необходимо учитывать при реконструкции генезиса алмаза.

Условия проведенных экспериментов. Исходные вещества

Исследования по отжигу природных и искусственных кристаллов алмаза с силикатными и оксидными включениями мы проводили в интервале температур 1800-2000 °С и давлении 7 ГПа [Федоров и др., 2006]. В качестве объектов исследования использовали: природные кристаллы из кимберлитовых трубок массой от 1 до 4 мг, содержавшие единичные включения оливина, Якутии хромита, или граната; синтетические кристаллы алмаза массой 5-20 мг. нашей лаборатории (Синтетические алмазы получены В В системе Fe_{0.36}Ni_{0.64}+базальт (5-10 мас.%)+С по методике [Чепуров и др., 2001]). В экспериментах по синтезу и росту алмазов в модельной системе в ростовой шихте после растворения металлической фазы присутствовали: мелкокристаллический оливин, гранат, шпинель, пироксен, алмаз. Синтетические кристаллы алмаза содержали большое количество металлических включений размером от 0.01 мм и менее до 0.2 мм. Кроме того, были диагностированы включения оливина, шпинели, пироксена, граната, вюстита, средний размер этих включений не превышал сотых долей миллиметров [Чепуров и др., 2001]. Также были проведены эксперименты ПО отжигу алмазного порошка И синтезированного силикатного порошка (оливин, ортопироксен, гранат). Данную смесь запаивали в платиновые ампулы. Условия и результаты экспериментов представлены в табл. 6.1.

Ранее проведенные нами исследования в системах алмаз-минералы мантийных ксенолитов при 5.5-6.0 ГПа и 1450-1500°С показали устойчивость алмаза к окислению в данных системах [Жимулев и др., 2004]. Минералы для экспериментов были отобраны из природных алмазоносных ассоциаций мантийных ксенолитов, отвечающих по составу дуниту, шпинелевому лерцолиту,

гранатовому лерцолиту, гранатовому пироксениту из кимберлитовой трубки Удачная-Восточная (Якутия) [Жимулев и др., 2004].

Таблица 6.1

Условия экспериментов по HPHT-отжигу силикатных и оксидных включений в кристаллах алмаза при давлении 7 ГПа

№ опыта	Исходный образец	T, ℃	Время опыта, ч	Видимые под микроскопом изменения кристаллов
1	Кристалл 1 СА [*]	1800	1	Появление трещин, матировка поверхности
2	Кристалл 2 СА	1800	2	Появление трещин, сильная матировка поверхности
3	Кристалл 3 СА	2000	2	Сильное растрескивание и матировка, частичная графитизация
4	Кристалл 1 ПА ^{**} с включением оливина	1800	1,5	Слабая матировка поверхности
5	Кристалл 2 ПА с включением оливина	1800	2	Слабая матировка поверхности
6	Кристалл 3 ПА с включением оливина	2000	1	Сильная матировка поверхности

7	Кристалл ПА с включением хромита	1800	2	Слабая матировка поверхности
8	Кристалл ПА с включением граната	1800	2	Матировка поверхности
9	Смесь оливин + алмаз	1800	2	_
10	Смесь ортопироксен + алмаз	1800	2	_
11	Смесь гранат + алмаз	1800	2	_

Примечания: ^{*}СА – синтетический алмаз; ^{**}ПА – природный алмаз.

Результаты

Синтетические алмазы: После НРНТ-обработки в объеме кристаллов появились трещины, отходящие от крупных металлических включений. Поверхность покрылась матировкой, местами сильной. При увеличении температуры до 2000 °С наблюдалась частичная графитизация кристалла алмаза. Под пленкой графита поверхность алмаза также была в разной степени матирована. В работе [Сонин и др., 2006а] нами исследована графитизация алмаза при 7 ГПа и 2300-2400°С, то есть при больших значениях температуры, чем рассматриваются в настоящей работе. При этом отмечается, что несмотря на то. что кристаллы потеряли прозрачность И приобрели равномерный

шероховатый рельеф поверхности, они (алмазы) сохранили октаэдрический габитус.

В результате НРНТ-обработки кристаллы алмаза стали непрозрачными и их дальнейшее оптическое изучение стало невозможным. При этом полученные коррозионные скульптуры оказались аналогичны скульптурам, полученных нами экспериментальным путем при графитизации алмазов в различных системах (силикатных, карбонатных, модельных (MgO)) при более низких Р-Т параметрах [Сонин и др., 1997а; 1997b; 2006а; 2013; Korsakov et al., 2015]. Вероятно, данные фигуры травления имеют универсальный характер при поверхностной графитизации алмазов.

Природные алмазы: При температуре 1800 °С на поверхности алмазов появилась лишь слабая матировка, прозрачность кристаллов сохранилась, что позволило провести микроскопическое изучение. Каких-либо изменений морфологии и относительного положения находящихся в кристаллах алмаза силикатных и оксидных включений после эксперимента не зафиксировано (рис. 6.1).

При повышении температуры до 2000 °С поверхность кристаллов алмаза покрылась сильной матировкой, вызванной поверхностной графитизацией, вследствии чего образцы стали непрозрачными и их оптическое изучение было прекращено.

Изменений фазового состава включений в кристаллах синтетического алмаза после их НРНТ-отжига по данным рентгенографического изучения не было зафиксировано. Исключениями можно считать появление слабой линии графита и некоторое увеличение интенсивности линий вюстита (табл. 6.2). Последнее мы связываем с частичным окислением железа в металлических включениях. В результате прецизионного определения дифрактометрическим методом параметров элементарной ячейки оливина, ортопироксена и граната до и после их НРНТ-отжига совместно с алмазом установлено, что параметры элементарной ячейки оливина и ортопироксена не изменились, а параметр элементарной ячейки граната незначительно уменьшился (табл. 6.3- 6.5). Возможно, это связано с растворением углерода в структуре граната при высоких Р-Т параметрах.









С

d



Рис. 6.1. Включения оливина (a, b, c, d) и хромита (e, f) до (a, c, e) и после НРНТобработки (опыты: b - № 4, d - № 5, f - № 7).

Результаты рентгенографического изучения включений в искусственных алмазах до и после HPHT-отжига

Кристалл 1					Кристал	л 2			
до НР	PHT	Опыт № 1		Фазы	до НРНТ		Опыт № 2		Фазы
d (A)	Ι	d (A)	Ι		d (A)	Ι	d (A)	Ι	
3.15	2	3.17	1	Ру	-	-	3.37	2	G
2.92	<1	-	-	Ру	2.77	<1	-	-	Ol
2.88	1	2.91	1	Ру	2.62	1	2.60	1	Gr
2.54	<1	}2.53	}2	Py + Ol(?)	-	-	2.15	1	W
2.50	<1			W + Ol(?)	2.063	10	2.059	10	D + (Ni,Fe)
2.16	1	2.17	2	W	1.785	2	1.788	3	(Ni,Fe)
2.062	10	2.060	10	D + (Ni,Fe)	1.755	<1	1.760	1	Ol
1.784	2	1.788	2	(Ni,Fe)	1.554	<1	1.561	<1	Gr + Sp(?)
1.262	3	1.259	3	D + (Ni,Fe)	1.262	2	1.260	3	D + (Ni,Fe)
1.531	<1	1.536	<1	W	1.075	3	1.074	4	D + (Ni,Fe)
1.076	3	1.074	4	D + (Ni,Fe)	1.030	1	1.027	2	(Ni,Fe)
1.030	1	1.025	1	(Ni,Fe)	0.893	1	0.891	2	D + (Ni,Fe)
0.893	1	0.896	2	D + (Ni,Fe)					

Примечания: D – алмаз, (Ni,Fe) – сплав Ni-Fe, Gr – гранат, G – графит; Ol – оливин, Ру – пироксен, Sp – шпинель, W – вюстит.

Оливин (опыт №9)						
Исхо	дный	После опыта				
d(A)	Ι	d (A)	Ι			
5.11	70	5.10	60			
3.89	90	3.88	90			
3.73	20	3.73	20			
3.50	}20	3.50	}20			
3.49	J 20	3.49	J 20			
3.011	_	3.008	_			
3.000	}25	2.997	}20			
2.771	100	2.771	95			
2.516	95	2.515	90			
2.462	100	2.461	100			
2.352	25	2.351	20			
2.319	10	2.320	10			
2.272	40	2.270	35			
2.253	50	2.250	40			
2.162	15	2.163	15			
2.033	5	2.033	5			
1.878	10	1.878	10			
1.812	5	1.812	4			
1.792	5	1.791	5			
1.751	55	1.750	50			
1.741	10	1.741	10			
	Исхо d(A) 5.11 3.89 3.73 3.50 3.49 3.011 3.000 2.771 2.516 2.462 2.352 2.319 2.272 2.253 2.162 2.033 1.878 1.812 1.792 1.751 1.741	Оливин (опыт . Исходный d(A) I 5.11 70 3.89 90 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.73 20 3.49 3.011 3.000 \$25 2.771 100 2.516 95 2.462 100 2.352 25 2.319 10 2.253 50 2.162 15 2.033 5 1.878 10 1.812 5 1.751 55 1.741 <td>Исходный После d(A) I d (A) 5.11 70 5.10 3.89 90 3.88 3.73 20 3.73 3.50 20 3.50 3.49 </td>	Исходный После d(A) I d (A) 5.11 70 5.10 3.89 90 3.88 3.73 20 3.73 3.50 20 3.50 3.49			

Параметры элементарной ячейки оливина до и после НРНТ-обработки

b ₀	4.760(0.001) 10.218(0.002)		10.216(0.001)	
	4 760((<u>) 001)*</u>	1 750/	0.001)
322	1.352	15	1.352	15
170	1.395	30	1.395	25
062	1.480	60	1.480	50
004	1.497	40	1.497	30
043	1.573	15	1.573	10
133	1.619	20	1.619	20
241	1.672	15	1.672	15

Окончание таблицы 6.3

Примечание: * В скобках указана величина среднеквадратичного отклонения.

Ортопироксен (опыт №10)						
hkl	Исхо	дный	После	опыта		
	d(A)	Ι	d (A)	Ι		
020	4.42	10	4.42	10		
211	3.89	3	3.89	4		
121	3.313	5	3.309	4		
420; 221	3.177	100	3.175	90		
321	2.946	15	2.945	20		
610	2.879	80	2.878	100		
511	2.831	10	2.831	10		
421	2.709	10	2.709	15		
131	2.539	15	2.539	20		
202	2.499	5	2.498	10		
521; 430	2.471	15	2.479	15		
402; 621	2.254	3	2.252	5		
630; 502	2.117	10	2.116	10		
531; 322	2.098	10	2.097	15		
721; 512	2.062	4	2.060	5		
440; 241	1.987	10	1.986	10		
631	1.960	10	1.959	15		
821	1.888	3	1.888	4		
10.1.10;640	1.789	5	1.789	5		
250; 621	1.735	5	1.734	10		

Параметры элементарной ячейки ортопироксена до и после НРНТ-обработки

023	1.604		1.590	
10.2.1;902	1.587	} 10	1.587	} 15
650	1.530	ו	1.528	ו
12.0.2	1.522) 15	1.522) 15
10.3.1	1.487	15	1.487	15
060	1.472	20	1.472	20
11.0.2;12.1.12	1.308	10	1.308	10
a_0	18.270((0.004)*	18.262	(0.006)
b_0	8.842(0.003)		8.840(0.005)	
c ₀	5.192(0.003)	5.195(0.005)	

Примечание: ^{*} В скобках указана величина среднеквадратичного отклонения.

Окончание таблицы 6.4

Гранат (опыт №11)					
hkl	Исхо	дный	После	опыта	
	d(A)	Ι	d (A)	Ι	
400	2.892	55	2.884	55	
420	2.583	100	2.578	100	
332	2.464	20	2.459	25	
422	2.359	20	2.354	20	
510	2.266	20	2.262	25	
521	2.110	15	2.106	15	
611	1.874	20	1.871	20	
620	1.827	5	1.823	5	
444	1.668	15	1.664	15	
640	1.602	30	1.598	30	
642	1.544	55	1.541	50	
800	1.444	15	1.441	10	
840	1.292	15	1.289	15	
842	1.261	20	1.258	15	
a ₀	11.554((0.001)*	11.530((0.001)	

Параметры элементарной ячейки граната до и после НРНТ-обработки

Примечание: * В скобках указана величина среднеквадратичного отклонения.

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что включения оливина, пироксена, граната, шпинели, хромита в алмазах не изменяются при отжиге кристаллов при температуре до 1800°С и давлении 7.0 ГПа. РТ- параметры наших экспериментов были выбраны значительно выше температур и давлений, которые предполагаются для посткристаллизационного периода нахождения алмазов мантии Земли (800-1200°С, 4.0-5.0 ГПа), поэтому скорость возможных изменений включений в алмазах при РТ-параметрах экспериментов должна быть на порядки выше, чем в мантии. Таким образом, несмотря на то, что длительность экспериментов не соизмерима с продолжительностью посткристаллизационного периода генезиса алмаза, можно считать, что силикатные и инертные к алмазу оксидные включения (такие как хромит, шпинель и т.п.) не изменялись в посткристаллизационый период в мантии Земли.

6.2. Постростовые изменения алмаза – устойчивость алмаза в системах: алмаз-Fe-S; алмаз-NaCl (NaF); алмаз-NaCl (NaF)- силикатный расплав при высоких Р-Т-параметрах

Как известно, алмаз выносится с мантийных глубин в верхние горизонты земной коры кимберлитовой магмой. Кимберлитовая магма, вследствие высокого содержания летучих (H₂O, CO₂), является высоко реакционной системой по отношению к алмазу. Поэтому на этапе выноса алмазы подвергались растворению, что подтверждено экспериментальными исследованиями при высоких давлениях и температурах [Arima, 1996; Жимулев и др., 2002a; 2002b; Сонин и др., 2002b; 2004; Kozai, Arima, 2005; Fedortchouk et al., 2007; Arima, Kozai, 2008]. Например, в работе [Жимулев и др., 2002b] при травлении кубооктаэдрических синтетических кристаллов алмаза в октаэдрических и расплаве кимберлита были получены округлые кристаллы алмаза С выступающими площадками октаэдрических граней и с поверхностями, вогнутыми на месте ребер.

Кимберлитовый расплав является агрессивной средой и для минералов из ультраосновных нодулей. В нашей работе [Чепуров и др., 2013] показан следующий ряд по скорости растворения оливина, граната и пироксена в кимберлитовом расплаве при 4 ГПа и 1300-1500°С: Срх≥Орх>Gar>Ol.

В кимберлитах вместе с силикатной составляющей присутствуют карбонатные фазы. Экспериментальные исследования по растворению алмазов в карбонатном расплаве в присутствии H₂O при высоком давлении также указывают на возможность образования округлых форм кристаллов, подобных природным аналогам из кимберлитовых трубок [Khokhryakov, Pal'yanov, 2010].

Экспериментальное тестирование возможности растворения кристаллов алмазов при 5.5-6.0 ГПа и 1450-1500 °С в минеральной ассоциации мантийных пород из ксенолитов из кимберлитовых трубок (дунит, гранатовый лерцолит, шпинелевый лерцолит, гранатовый пироксенит, эклогит) привело к выводу об устойчивости алмаза неограниченно длительное время при соблюдении равновесных условий [Жимулев и др., 2004]. Это обусловлено, с одной стороны, высокой температурой солидусов мантийных пород, а с другой – близким к равновесному с алмазом составом флюида, законсервированного в мантийных минералах, а также общим незначительным его количеством.

По современным представлениям посткристаллизационная среда нахождения алмаза может быть неоднородной ПО окислительновосстановительному и флюидному режиму. Так, при достаточно высоких значениях фугитивности кислорода, состав флюида соответствует преобладанию Н₂О и СО₂ и условиям устойчивости карбонатных фаз. Нами установлено, что скорость травления в силикатном расплаве зависит от фугитивности кислорода [Сонин и др., 2006b].

В то же время, имеются данные о существовании в мантии областей с низкой фугитивностью кислорода, с преобладанием H₂ и CH₄ во флюиде, что соответствует условиям устойчивости свободного углерода [Кадик, Луканин, 1986; Arculus, Delano, 1987; Рябчиков, 1988; Ballhaus, 1993; Кадик, 2003;2006]. происходить Генерация кимберлитовых магм могла как В условиях водород-метанового, так и водно-углекислого флюида, что, существования вероятно, сказывалось на постростовых изменениях морфологии кристаллов алмаза при транспортировке к поверхности Земли. В нашей работе было показано [Сонин и др., 2007], что в атмосфере водорода железо, находящееся в составе силикатного расплава, восстанавливается из силикатного расплава и вступает во взаимодействие с алмазом. Это явление обусловлено процессом каталитического гидрогенолиза, катализатором которого является железо в свободном состоянии, восстанавливающееся ИЗ силикатного расплава. Вместе с тем. микроморфологическое изучение поверхностей кристаллов алмаза, полученных в работе [Сонин и др., 2007], и анализ более ранних результатов по взаимодействию железа с алмазом (без силикатного расплава) [Сонин, Чепуров, 1994; Чепуров и др., 1995; Chepurov et al., 2000; 2002; Sonin, 2003; Сонин, 2004]

234

дают основание полагать, что природные алмазы, по крайней мере связанные с кимберлитами на стадии выноса, не подвергались растворению в восстановительных условиях, соответствующих области существования железа в свободном состоянии.

Тем не менее, некоторые алмазы из кимберлитов имеют сложную внутреннюю морфологию кристаллов, заключающуюся в нарушении зональносекториального строения вследствие изменения условий роста и даже наличия периодов растворения [Геншафт и др., 1977]. Логично предположить, что эти особенности внутреннего строения – следствие эволюции алмазов в мантии еще в маточных средах, из которых росли кристаллы. Вопрос о среде кристаллизации алмазов остается дискуссионным. В мантийных ксенолитах из кимберлитовых трубок, как и во включениях в алмазах, широко распространены сульфидные минералы, по составу отвечающие системе Fe-Ni-Co-Cu-S, но преобладающим минералом является пирротин [Буланова и др., 1990]. Отсюда одна из современных гипотез о среде кристаллизации природных алмазов – сульфидная. Но спецификой серосодержащих систем на основе переходных металлов является резкое снижение растворимости углерода в расплаве при увеличении содержания S [Чепуров, 1988; Tsymbulov, Tsemekhman, 2001; Buono et al., 2013; Tsuno, 2015]. Поэтому в работе [Чепуров, 1988] Dasgupta, было высказано предположение, что в процессах природного алмазообразования могли иметь большое значение среды с низким содержанием S, то есть расплавы с доэвтектическими составами. В наших работах [Чепуров и др., 2009а; Жимулев и др., 2012; 2013; 2016а] экспериментально реализован синтез и рост алмаза в системах с доэвтектическои содержанием серы. В соответсвии с этим считаем вполне логичным рассмотреть расплав Fe-S (с доэвтектичекисм содержанием серы) как возможный растворитель алмазов в мантийных условиях.

В последнее время актуализировалась роль галогенидов в процессах глубинного петрогенезиса, в том числе связанного с алмазообразованием [Logvinova et al., 2008]. В глубоких горизонтах трубки Удачная (Якутия)

обнаружены хлориды щелочных металлов [Катепetsky et al., 2004; Каменецкий и др., 2006]. Они присутствуют как в карбонатно–хлоридных нодулях, так и в основной массе кимберлита. Изотопными исследованиями доказано мантийное происхождение хлоридов [Мааs et al., 2005], кроме того, необходимо отметить, что данные породы не содержат серпентин и характеризуются очень низкими концентрациями воды (менее 0.5 мас. %), высокими содержаниями щелочных элементов (4.3 - 5.7 мас. %) и хлора (2.3 - 3.2 мас. %). Кроме того, среди микро- и нановключений из алмазов россыпи Рио Сорисо (Rio Soriso) (Бразилия) обнаружены включения галогенидов, такие как NaCl, KCl, CaCl₂ PbCl₂ [Wirth et al., 2009].

Таким образом, исследование возможности травления алмазов в расплавах хлоридов щелочных металлов и изучение микроморфологии, возникшей в результате травления, представляет большой научный интерес. Исследования по травлению кристаллов алмаза в NaCl ранее были проведены при атмосферном давлении [Patel, Ramanathan, 1964; Сонин и др., 1998]. Микроморфология при травлении в данном расплаве в контакте с воздушной атмосферой представлена треугольными ямками в положительной ориентации относительно контуров граней {111} [Сонин и др., 1998]. В работе [Patel, Ramanathan, 1964] кроме ранее упомянутых треугольных ямок были получены и шестиугольные и треугольные ямки травления в отрицательной ориентации относительно контуров граней {111}, что, возможно, является следствием методики, использованной в данной работе. Экспериментально установлено, что ориентация ямок травления на октаэдрических гранях кристаллов алмаза зависит от фугитивности кислорода в системе [Yamaoka et al., 1980; Сонин и др., 2000]. Поэтому, вероятно, описанные в работах [Patel, Ramanathan, 1964, Сонин и др., 1998] ямки травления на гранях кристаллов алмаза образовались в результате процесса окисления кислородом, растворенным в расплаве NaCl.

К настоящему моменту нам не известно работ по травлению кристаллов алмаза в галогенидах щелочных металлов при высоких РТ-параметрах, и для

236

восполнения данного пробела нами были проведены исследования по травлению алмаза в галогенидах щелочных металлов. В нашем исследовании мы использовали три системы: (NaCl, NaF)-C;, NaCl-Ca(OH)₂-C; NaCl-силикатный состав-С и NaF-силикатный состав-С [Сонин и др., 2008, 2009, 2010; Жимулев и др., 2009b].

6.2.1. Устойчивость алмаза в системе алмаз-Fe-S при высоких P-T параметрах

Для экспериментов были отобраны синтетические алмазы, выращенные в системе Fe-Ni-C на затравку при высоких P-T параметрах [Чепуров и др., 1998]. Схема сборки реакционного объема приведена в главе № 2 (рис. 2.10). Все острореберные, кристаллы плоскогранные И октаэдрического габитуса. Применение синтетических алмазов вызвано отсутствием на них морфологических скульптур, характерных для природных алмазов. Состав Fe - 80 мас.% (~70 ат.%); S - 20 мас.%. (~30 ат.%) использовали как среду растворения Параметры экспериментов: давление 4 ГПа и температура 1400°С алмазов. (табл. 6.6) [Жимулев и др., 2016b]. Во время опыта алмазы, имеющие более низкую плотность по отношению к металл-сульфидном расплаву, всплывали к верхней части образца. Так как на этот процесс уходило в среднем около часа, время экспериментов было ограничено продолжительностью в 1 час. Кристаллы последовательно растворяли в нескольких опытах.

Условия и результат экспериментов по травлению кристаллов алмаза в металл-сульфидном расплаве при Р-4 ГПа и Т-1400°С

№ опыта	Масса Fe, мг (%)	Масса S, мг (%)	Масса алмаза до опыта/после опыта, мг	Потеря массы кристаллом алмаза после опыта, мг (%)
2-8-15	960 (80 мас.%)	240 (20мас.%)	6.92/5.54	(20%)
2-30-15	960 (80 мас.%)	240 (20мас.%)	12.58/8.30	(34%)

Результаты

Во всех экспериментах отмечено изменение микроморфологии и потеря веса кристаллов алмаза. При достижении потери массы кристаллов в опытах №№ 2-8-15 20% и 2-30-15 34% эксперименты были прекращены.

На начальных стадиях растворение происходило как нормально к поверхности граней, так и тангенциально по отношению к октаэдрическим граням кристаллов алмаза.

Нормальное (перпендикулярно к поверхности грани) растворение характеризовалось образованием плоскодонных, реже пирамидальных, треугольных ямок травления, противоположно ориентированных относительно контуров октаэдрических граней (отрицательные тригоны). В связи с тем, что тригоны связаны с дефектами граней, большое их количество присутствовало на

грани с затравочным кристаллом, в то время как на менее дефектных гранях они могли отсутствовать.

Тангенциальное (послойное) растворение характеризовалось появлением округлых, осложненных параллельной контурам грани штриховкой, поверхностей у ребер октаэдрических граней кристаллов.

При дальнейшем растворении размеры тригонов увеличивались, за счет этого происходило уменьшение их общего количества на гранях. Между крупными тригонами образовывались треугольные бугорки со ступенчатой поверхностью. Площадь округлых поверхностей у ребер увеличивалась, хотя и оставались небольшие реликты октаэдрических граней. Параллельная штриховка преобразовывалась в занозисто-шестоватую скульптуру. У вершин кристаллов образовывалась зубчатая скульптура, переходящая в черепитчатую скульптуру (рис. 6.2).

В более поздних стадиях растворения кристаллы визуально приобретали форму октаэдроида. Первоначально тригональные контуры слоев растворения в виде параллельной штриховки, вследствие увеличения поверхностей растворения у вершин кристаллов, изменялись на дитригональные, при этом образовывался гранный шов (рис. 6.3).

На рефлексограмме, снятой методом фотогониометрии, присутствуют только два точечных засвета от граней октаэдра из четырех исходных граней верхнего пояса (рис. 6.4). Рефлексы в виде трехлучевых звезд, лучи которых соответствуют геометрическому месту различных тригон-триоктаэдров, образовались вокруг сигнала от граней октаэдра. Между положением граней октаэдра вышеуказанные лучи образовывают раздвоенные дуги, что является признаком дитригональных слоев растворения и наличия гранного шва. В центральных частях раздвоенных дуг формируются световые треугольники – отражения OT кривогранных поверхностей тетрагексаэдроида.



Рис. 6.2. Кристалл алмаза (опыт № 2-8-15), потерявший при растворении около 20% первоначальной массы. Сохранились фрагменты (реликты) исходных плоских октаэдрических граней.



Рис.6.3. 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.

Между вышеуказанными дугообразными засветами на рефлексограмме присутствуют удлиненные засветы, отходящие от местоположения октаэдров и соответствующие геометрическому месту тетрагон-триоктаэдров, а между отражениями от поверхностей тригон-триоктаэдров и тетрагон-триоктаэдров присутствуют еще засветы, соответствующие геометрическому месту гексооктаэдров [Жимулев и др., 2016b].

Таким образом, наблюдается достаточно сложная макроморфология растворенного кристалла. Среди природных алмазов такие формы принято называть додекаэдроидами, а по степени кривизны округлых поверхностей (приближения к плоскогранным аналогам) – октаэдроидами. Необходимо отметить, что макро- и микроморфологические особенности, полученные в результате растворения синтетических кристаллов алмаза, соответствуют макро- и микроморфологические особенности, полученные в



Рис.6.4. Рефлексограмма кристалла алмаза. Опыт № 2-30-15.

Выводы

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.

Необходимо отметить специфические черты данного растворителя: широкие вариации растворимости углерода (несколько процентов) в расплавах от чистого Fe до состава, соответствующего фазе FeS. Данное обстоятельство должно влиять на скорость растворения кристаллов алмаза при прочих равных условиях и, возможно, на конечную форму растворения и микроморфологические особенности.

Можно предположить, что именно серосодержащие металлические расплавы вплоть до сульфидных (как предельных составов данного ряда, обладающих при этом минимальной растворимостью углерода) могли быть природными растворителями алмазов в мантийных условиях.

6.2.2. Устойчивость алмаза в системах: алмаз - NaCl (NaF); алмаз -NaCl (NaF)- силикатный расплав, при высоких P-T параметрах

Растворение алмаза в расплавах NaCl и NaF при 3.0 ГПа и 1300-1350°C

Эксперименты проводили при давлении 3.0 ГПа и температурах 1300-1350°С. Схема сборки реакционного объема приведена в главе № 2 (рис. 2.11). Использовали синтетические плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза без видимых включений и дефектов с второстепенными гранями {100}, {311}.

В результате исследования было зафиксировано растворение кристаллов алмаза в расплавах щелочных галогенидов NaCl и NaF при высоком давлении. Во всех опытах, за исключением опыта № 5–61–06, был получен расплав (табл. 6.7).

Изменение массы кристаллов алмаза в 30-минутных опытах находилось в интервале ~0. 2 – 1.7 %. При увеличении продолжительности экспериментов возросла и потеря массы кристаллов алмаза. В нескольких экспериментах (№№ 5–04–07, 5–07–07, 5–08–07) обнаружено образование графита, как в расплаве вокруг кристаллов алмаза, так и на их гранях. Возможно, это свидетельствует о насыщении расплава углеродом. Растворимость углерода в расплавах NaCl и NaF составляет ~0.04 – 0.08 мас.%, эти значения близки растворимости углерода в сухом силикатном расплаве при высоком давлении [Чепуров, Сонин, 1987; Шилобреева и др., 1990]. При этом следует отметить, что растворимость углерода (алмаза) в системе силикатный расплав – водный флюид является по крайней мере на порядок выше [Чепуров и др., 1997; Жимулев и др., 1998].

Изменение микроморфологии октаэдрических граней алмазов выражалось в появлении большого количества треугольных ямок травления в отрицательной ориентации относительно контуров граней. При длительности экспериментов 30 мин линейные размеры ямок не превышали первых сотых долей миллиметра, с увеличением времени экспериментов они возросли до ~0.1 мм (рис. 6.9). На гранях куба сформировались квадратные ямки травления со сторонами, параллельными ребрам с октаэдрическими гранями, таким образом, их стороны были параллельны направлению <110>. Характерной чертой этих кристаллов является преобладание «нормального» типа травления, с образованием ямок, над тангенциально-послойным травлением.

Таким образом, экспериментально установлено растворение алмаза в расплавах NaCl и NaF при высоком давлении. Морфологические особенности, проявившиеся на протравленных в галогенидных расплавах кристаллах, встречаются и на природных алмазах [Орлов, 1963; Бартошинский, Квасница, 1991; Афанасьев и др., 2000].

243

Условия и результаты травления кристаллов алмаза в расплавах NaCl и NaF при давлении 3.0 ГПа

№	Состав и масса	T,°C	Время,	Масса кри	сталла алма	аза, мг
UIIDITU	puolistubu, m		WITTI	По отгла	Паата	Потога
				до опыта	После	массы
					onbira	(%)
5 60 06	NaCl 211.2	1300	30	2.89	2.84	0.05(1.7)
5 (1 0)	NaF 215.9	1300	30	3.20	3.19	0.01(0.3)
5-01-00	NaCl 222.4	1350	30	4.56	4.55	0.01(0.2)
5-62-06	NaF 234.9	1350	30	3.88	3.84	0.04(1.0)
5-63-06	NaCl 212.1	1350	60	3.13	2.96	0.17(5.4)
5-04-07	NaF 225.5	1350	60	3.78	3.69	0.09(2.4)
5-05-07	NaCl 228 1	1350	120	4.06	3 90	0.16(3.9)
5-07-07	NaCI 220.1	1250	120	2.00	2.70	0.10(3.7)
5-08-07	INAF 245.9	1330	120	3.82	3./1	0.11(2.9)



Рис. 6.9. Морфологические скульптуры на октаэдрических гранях кристаллов алмаза, протравленных в расплавах NaCl (A, C, E) и NaF (B,D,F) при давлении 3.0 ГПа: А – оп. № 5–60–06; С – оп. № 5–04–07; Е – оп. № 5–07–07; В – оп. № 5–63–06; D – оп.№ 5–05–07; F – оп. № 5–08–07.

Растворение алмаза в расплаве NaCl – Ca(OH)₂ при 3.0 ГПа и 1350°C

Эксперименты проводили при давлении 3.0 ГПа и температуре 1350°С. Использовали синтетические плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза без видимых включений и дефектов с второстепенными гранями {100} {311}. Навески реактивов перед герметизацией ампул просушивали при 120 °С в течение 2 ч. Охлаждение образцов производилось закалкой.

В первых трех экспериментах (№№ 4-6-08, 4-7-08, 4-10-08 (табл.6.8)) количество Ca(OH)₂ в образце не превышало 25.4 мас. %. Микроморфология граней алмазов из опытов данной серии представлена следующим скульптурным треугольные ямки травления (тригоны) в отрицательной мотивом: ориентации относительно контуров граней октаэдра (рис. 6.10). В большинстве наблюдались плоскодонные треугольные случаев впадины, реже пирамидальные с усеченной вершиной. Количество тригонов на гранях было относительно невелико и поэтому они почти не соприкасались друг с другом. Слабо выраженные дитригональные слои сформировались на ребрах между октаэдрическими гранями. Это является признаком травления в присутствии водного флюида [Сонин и др., 1997а]. Зубчатые скульптуры образовались на октаэдрических гранях вблизи ребер со смежными гранями {100}. Все выше перечисленные поверхностные скульптуры известны и характерны для алмазов из кимберлитов. прогрессивном При уменьшении массы кристаллов В экспериментах данной серии увеличивались максимальные размеры тригонов на гранях октаэдра: 0.05 мм в опыте № 4-6-08; 0.1 мм в № 4-7-08; 0.25 мм в опыте № 4–10–08. Вероятно, травление кристаллов происходило вследствие разрастания прежде возникших тригонов, т.е. увеличения их линейных размеров, а не за счет образования новых ямок травления. Присутствие около ребер слоев травления, указывает, что в данных экспериментах превалирующим является тангенциальнопослойное травление кристаллов алмаза.

В следующей серии экспериментов содержание Ca(OH)₂ в среде травления увеличили до ~35 мас. % (опыты №№ 4–2–09, 4–18–09, 4–22–09). В результате

произошло принципиальное микроморфологии граней изменение протравленных алмазов. Октаэдрические грани кристаллов были покрыты многочисленными плоскодонными ямками травления треугольной формы (рис. с обратной ориентацией по отношению к контурам граней. Линейные 6.10) размеры фигур не превышали 5 – 10 мкм. На кубических гранях сформировались квадратные ямки травления со сторонами, параллельными ребрам С гранями, т.е. их стороны были параллельны направлению октаэдрическими В результате большой концентрации фигур травления ромбододекаэдра. отсутствовали участки с плоской ровной поверхностью. В итоге кристаллы алмаза потеряли прозрачность, приобрели сахаровидный облик, но при этом сохранили исходный октаэдрический габитус.

Условия и результаты травления кристаллов алмаза в расплавах NaCl и Ca(OH)₂ при давлении 3.0 ГПа, температуре 1350,°C.

№ опыта	Состав и масса	Масса кристалла алмаза				
onbiru	puensiaba, im	п	п	н		
		До	После	Потеря массы, мг		
		опыта,	опыта, мг	(%)		
		МΓ				
4-6-08	NaCl 200.5,	3.41	3.34	0.07 (2.1)		
	Ca(OH) ₂ 9.6(4.6%)					
4-7-08	NaCl 170.4,	3.71	3.59	0.12 (3.2)		
	Ca(OH) ₂ 30.6(15.2%)					
4-10-08	NaCl 149.9,	5.28	5.04	0.24 (4.1)		
	Ca(OH) ₂ 51.0(25.4%)					
4-2-09	NaCl 128.6,	3.95	3.42	0.53 (13.4)		
	Ca(OH) ₂ 72.3(35.9%)					
4-18-09	NaCl 131.7,	3.14	2.84	0.30 (9.6)		
	Ca(OH) ₂ 71.0(35.03%)					
4-22-09	NaCl 133.9,	2.73	2.46	0.27 (9.9)		
	Ca(OH) ₂ 71.9(34.9%)					

Продолжитель	ьность экспериментов 2 ч	



Рис. 6.10. Микрофотографии скульптур травления на октаэдрических гранях кристаллов алмаза из опытов № 4–7–08 (а), № 4–20–09 (b), № 4–18–09 (c,d).

Кристаллы с микроморфологией граней, подобной полученной в экспериментах второй серии, не обнаружены среди алмазов из кимберлитов. Такие микроморфологические особенности граней кристаллов алмаза были экспериментально получены при травлении алмаза в водном флюиде в условиях высоких температур [Хохряков, 2004], т.е. при высоких скоростях процесса [Чепуров и др., 1997].

Таким образом, введение водного флюида в хлоридную систему при высоких температурах и давлениях приводит к значительному увеличению скорости травления алмазов (примерно на порядок). Аналогичное явление наблюдается и в силикатных системах [Сонин и др., 2001; Хохряков, 2004].

Растворение алмаза в расплавах NaCl – базальт и NaF – базальт при 3.0 ГПа и 1350-1400°C

Поставлено две серии опытов в которых использовали NaCl + силикатный состав и NaF + силикатный состав. В качестве силикатного состава в обоих случаях применяли природное стекло щелочного базальта. Данное стекло природного базальта неоднократно использовалось в наших работах при исследовании травления алмаза (см., например: [Сонин и др., 1997a; 1997b; 2001]). Эксперименты проводили при P-3.0 ГПа и температурах 1350-1400°C, продолжительностью 30 мин. Использовали синтетические плоскогранные октаэдрические кристаллы алмаза без видимых включений и дефектов с второстепенными гранями {100} {311}. Эксперименты проводили в платиновых герметичных ампулах.

В экспериментах с хлоридом натрия наблюдалась ликвация, что выражалось в появлении двух фаз - силикатной и хлоридной, хорошо фиксируемых под микроскопом (табл. 6.9). В отличие от этой серии, в экспериментах с фторидом натрия ликвационных взаимоотношений не наблюдалось. Известно, что силикат–галогенидные системы при атмосферном

250

давлении характеризуется жидкостной несмесимостью [Анфилогов и др., 2005]. По экспериментальным данным в системе CaMgSi2O6–(Na2CO3, CaCO3)–KCl 5 ГПа и 1400–1600 °C также наблюдаются разделение расплава на две фазы: силикат-карбонатную и кабонат-хлоридную [Safonov et al., 2007].

Максимальная потеря массы кристалла алмаза зафиксирована в системе при 1400°С – 20.3% (табл. 6.9). Во всех экспериментах на NaCl – базальт алмазах зафиксирован одинаковый тип поверхностных фигур: на гранях {111} сочетание относительно крупных треугольных впадин (тригонов), с обратной ориентацией по отношению к контурам граней, лесенковидный узор около Параллельно ребрам граней октаэдра образовалась тригональная вершин. штриховка (рис. 6.11), что является особенностью травления кристаллов алмаза в «сухом» силикатном расплаве [Сонин и др., 2001]. Преобладающим становится образования параллельной штриховки процесс (тангенциально-послойное ямки травления имеют подчиненное травление), а значение. Относительно крупные размеры тригонов (до 100 мкм), пирамидальный тип со ступенчатыми стенками свидетельствует об их образовании на дефектах реальной структуры алмазов.

Условия и результаты травления кристаллов алмаза в расплавах NaClбазальт и NaF-базальт при давлении 3.0 ГПа продолжительностью 30 мин

№ опыта	Состав и масса	T,°C	Масса кристалла алмаза		
	расплава, мг		До опыта, мг	После опыта, мг	Потеря массы, мг, (%)
5-01-07	Базальт (183.9) NaCl (49.8)	1350	3.84	3.40	0.44 (11.5)
5-02-07	Базальт (190.3) NaF (49.5)	1350	3.19	2.79	0.40 (12.5)
5–23–08	Базальт (110.5) NaCl (102.7)	1400	4.04	3.39	0.82 (20.3)
5–24–08	Базальт (102.8) NaF (105.0)	1350	4.25	3.91	0.34 (8.0)


Рис.6.11. Скульптуры травления на гранях {111} кристаллов алмаза после экспериментов № 5-01-07 (а) и № 5-24-08 (b).

Таким образом, установлено, что при травлении алмазов в системах силикатный расплав-галогениды щелочных металлов не обнаружено появление каких-либо необычных гомоморфных скульптур травления. Новообразованная микроморфология на протравленных алмазах ранее реализована нами экспериментальным путем при растворении алмазов в «сухом» силикатном расплаве [Сонин и др., 2001]. Все перечисленные микроморфологические особенности известны на природных алмазах из кимберлитов (См., например: [Орлов, 1963; Бартошинский, Квасница, 1991; Афанасьев и др., 2000]).

Выводы

В результате нескольких серий экспериментов по травлению алмазов, проведенных в системах: NaCl (NaF) – алмаз; NaCl – алмаз – H₂O; NaCl (NaF) – алмаз – силикатный расплав, установлено:

Наименьшая потеря массы кристаллов алмаза (до 5.4 %) наблюдалась при травлении в системах NaCl (NaF) – алмаз. Изменение морфологии выражалось в появлении большого количества треугольных ямок травления в отрицательной относительно контуров граней. На гранях куба ориентации проявились сторонами, травления параллельными ребрам квадратные ЯМКИ co октаэдрическими гранями. Характерной особенностью этих кристаллов является превалирование «нормального» травления С образованием ямок нал тангенциально-послойным травлением.

Введение в систему водосодержащего компонента Ca(OH)₂ увеличивает потерю массы кристаллов. В экспериментах до 25 мас. % Са(OH)₂ наблюдалась следующая новообразованная микроморфология кристаллов: на гранях октаэдра образовались большинстве треугольные ямки травления **(B** случаев плоскодонные, пирамидальные усеченной вершиной) реже С В отрицательной ориентации относительно контуров граней; на ребрах между октаэдрическими гранями проявились слабо выраженные дитригональные слои; на октаэдрических гранях вблизи ребер со смежными гранями {100} образовались зубчатые скульптуры. Все указанные поверхностные скульптуры известны, более того, характерны для алмазов из кимберлитов. При увеличении до ~35 мас. % Са(OH)₂ в системе произошла смена микроморфологии: грани октаэдра покрылись многочисленными плоскодонными ямками травления треугольной формы с обратной ориентацией по отношению к контурам граней {111}. На кубических гранях проявились квадратные ямки травления со сторонами, параллельными ребрам с октаэдрическими гранями, т.е. их стороны были параллельны направлению <110>. Концентрация фигур травления была столь

высока, что отсутствовали участки с плоской ровной поверхностью. В результате кристаллы потеряли прозрачность, приобрели сахаровидный облик, хотя и сохранили октаэдрический габитус.

В системе NaCl (NaF) – алмаз – силикатный расплав установлено, что изменение микроморфологии является результатом тангенциально-послойного Микроморфология представлена на гранях {111} относительно травления. крупными отрицательными тригонами co ступенчатыми стенками, так называемым лесенковидным узором около вершин, и тригональной, параллельной ребрам октаэдра штриховкой. Все перечисленные микроморфологические особенности встречаются на природных алмазах из кимберлитов (см., например, [Орлов, 1963; Бартошинский, Квасница, 1991; Афанасьев и др., 2000]).

6.3. Основные выводы

1. Включения оливина, пироксена, граната, шпинели, хромита в алмазах не изменяются при отжиге кристаллов при температуре до 1800°С и давлении 7.0 ГПа. Таким образом, несмотря на то, что длительность экспериментов несоизмерима с продолжительностью посткристаллизационного периода генезиса алмаза, можно считать, что силикатные и инертные к алмазу оксидные включения не изменялись в посткристаллизационый период в мантии Земли.

2. Установлено, что при 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. Таким образом, можно предположить, что именно серосодержащие металлические расплавы вплоть до сульфидных (как предельных составов данного ряда, обладающих при этом минимальной растворимостью углерода) могли быть природными растворителями алмазов в мантийных условиях.

3. Галогенидная система является благоприятной для сохранности алмаза. При введении в систему силикатного расплава на кристаллах алмаза реализуется ранее известный в «сухом базальте» тип морфогенеза с образованием штриховки параллельной граням октаэдра и отрицательными тригонами. При введении водосодержащей фазы Ca(OH)₂ травление идет с образованием дитригональных слоев и отрицательных тригонов, а при увеличении количества Ca(OH)₂ до 35% травление сменяется с тангенциально-послойного на «нормальное», в результате кристаллы теряют прозрачность и приобретают сахаровидный облик.

Защищаемое положение №4

Включения оливина, граната, шпинели, хромита **HPHT**при 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 При растворении К алмазу. В нем плоскогранные кристаллы алмаза преобразуются октаэдрические В кривогранные индивиды с формой октаэдроида 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.

Глава 7. Ранняя история Земли. Модель дифференциации силикатной и металлических фаз путем просачивания расплава железа сквозь оливиновую матрицу. Образование алмазов в этот период

7.1. Некоторые аспекты и противоречия теории алмазообразования с участием металл-углеродных систем предложенной Р.Н. Венторфом

В современных моделях алмазообразования предполагается, что алмаз образовался в карбонатно-силикатном субстрате в результате реакций метасоматоза при участии флюидов [Haggerty, 1999; Stachel et al., 2005; Thomassot et al., 2009; Shirey et al., 2013]. Согласно одной из теории, источником углерода являлись субкритические флюиды или расплавы состава С-H-O-N-S. При этом, на основании исследования минеральных включений в алмазах предполагается, что большинство алмазов образовалось на глубинах 150-200 км и температурах 900-1400°C [Boyd, Finnerty, 1980; Stachel and Harris, 2008; Gurney et al., 2010].

Экспериментальные работы свидетельствуют о том, что наиболее низкие P-T параметры алмазообразования (давление не ниже 5.0 ГПа, температура не ниже 1200°С) реализуются при участии расплавов переходных металлов (Fe, Ni, Co и др.). Более того, в данных системах получены кристаллы, по своим физикохимическим свойствам подобные природным кристаллам алмаза. Таким образом, P-T параметры экспериментов в металл-углеродных системах соответствуют расчетным давлениям и температурам образования природных алмазов.

С другой стороны, к настоящему времени является общепризнанным фактом наличие у Земли ядра железо-никелевого состава с растворенными в нем легкими элементами - S, O, C, H и Si. (см., например: [Литасов, Шацкий, 2016]). Таким образом, наша планета обладает огромным количеством неокисленного

металла (железо-никелевого расплава). В настоящее время считается наиболее вероятным, что образование Земли происходило при гомогенной аккреции (см., например: [Рингвуд, 1982]) с последующим разделением силикатной и металлической фаз. При этом происходило перемещение громадных масс железоникелевого расплава к центру Земли. Большинство научных работ, посвященных диффренциации силикатной и металлической фаз, уделяют основное внимание собственно механизму (модели) дифференциации. В контексте нашей работы мы постараемся связать факт перемещения громадных масс железо-никелевого расплава к центру Земли с генезисом алмазов.

Впервые идея образования алмазов в недрах Земли с участием металлуглеродных систем была предложена в работе Р.Х. Венторфа с Х. П. Бовенкерком [Wentorf, Bovenkerk, 1961]. Авторы связали процесс образования природных алмазов с массами расплавленного железа в глубинах планеты. В то время идея не получила широкого распространения и была подвержена критике вследствие больших различий свойств и характеристик между полученными ими синтетическими алмазами и природными кристаллами. В настоящее время технологии роста кристаллов алмаза при высоких Р-Т параметрах в металлуглеродных системах позволяют получать искусственные алмазы с различными физико-химическими свойствами, подчас не отличимые от природных аналогов без специальных прецизионных методов.

Рассмотрим основные факты, которые могут свидетельствовать в пользу идеи Р.Н. Венторфа:

- Модальный возраст основной массы алмазов ультраосновного парагенезиса, залегающих по древним кратонам, более 3 млрд лет.

По современным представлениям Земля, Марс, Меркурий и другие планеты Солнечной системы имеют возраст около 4.6 миллиардов лет [Wilde et al., 2001; Norman et al., 2003; Nyquist et al., 2006; Bogard and Garrison, 2009; Weirich et al., 2010; Bogard, 2011]. Такой же возраст определяют и у метеоритов. На Земле 60% объема кратонов слагают древнейшие блоки (возраст более 3 млрд

258

лет) [Добрецов, Кирдяшкин, 1994]. Наиболее древние алмазы – гарцбургитовые алмазы – имеют возраст 3.2-3.3 млрд лет [Richardson, et al., 1984]. Позже Д. Г. Пирсон в свой работе [Pearson et al., 1999] приводит данные Re-Os изотопного анализа включений сульфидов в алмазах из трубки Удачная, опираясь на которые устанавливает возраст алмазов в 3.5-3.1 млрд лет для гарцбургитовых алмазов. В работе [Westerlund et al., 2006] приводятся данные по возрасту алмазов из Слейвского кратона (кимберлит Panda, 53 млн лет) – 3.52+/-0.17 млрд лет. По правилу Клиффорда только в районах, где возраст подстилающего фундамента превышает 1600 МЛН лет, обнаружены кимберлиты с промышленной алмазоносностью (вне зависимости от возраста интрузии). Следовательно, древнейшие алмазы, генетически связанные с перидотитами, по возрасту совпадают с периодом завершения образования древней земной коры.

- Р-Т параметры кристаллизации алмазов в металл-углеродных системах наиболее низкие для известных систем и соответствуют по температуре и давлению природным алмазам.

Эксперименты по синтезу и росту алмаза показали, что для минимальных Р-Т параметров образования алмазов необходимы следующие составляющие: источник углерода, расплав переходных металлов (Fe-Ni-Co-Mn) или Fe-FeO, Fe-FeS, давление не ниже 5.0 ГПа, температура не ниже 1200°C, фугитивность кислорода менее 10⁻⁷-10⁻⁹ [Чепуров и др. 1997]. Именно такими условиями и характеризуется ранняя история Земли. По А.Е. Рингвуду [Рингвуд, 1982] в Земли шло обеднение летучими, процессе развития В том числе И углеродсодержащими, происходило перемещение гигантских масс железа в процессе образования земного ядра. Наличие огромных масс неокисленного железа свидетельствует о низком потенциале кислорода. Известно, что окислительно-восстановительный потенциал Земли всю историю её развития по мере отступления вглубь мантии фронта восстановительных флюидов смещался в более окисленную область [Летников, 1982; Летников и др., 1985].

Критика гипотезы алмазообразования в металл-углеродных системах основана на следующих моментах.

- Включения в алмазах представлены в основном сульфидами, силикатами и окислами. Самородное железо встречается крайне редко.

- Экспериментальные работы по синтезу алмазов в сульфидах показывают существенно более высокие давления и температуры, чем определяемые для природных алмазов.

Ниже мы постараемся дать ответ на критические замечания, но, для начала, с целью более глубокого понимания рассматриваемых процессов необходимо обратить внимание на современную гипотезу образования Земли. Кроме того, нами будет предложен новый механизм дифференциации силикатных и металлических компонентов в ходе образования Земли.

7.2. Гипотеза образования Земли

В настоящее время гипотеза образования Земли базируется на модели холодной гомогенной аккреции. В основе теории предполагается наличие гомогенного в физическом и химическом отношении протопланетного облака [Рингвуд, 1982; Wetherill, 1990; Walter, Trønnes, 2004; Rubie et al., 2007]. В процессе аккреции происходило перемешивание металлического железа и силикатных компонентов, при этом Земля росла как равномерная смесь силикатов и металлического железа с примесью летучих. Затем последовало нагревание до температуры плавления эвтектик Fe с летучими, сегрегация металла и стекание его в центр Земли. В результате образовалось металлическое ядро планеты и силикатные мантия и кора. Последовавшее затем остывание и кристаллизация силикатной составляющей постепенно привело Землю к тому состоянию, в котором она находится и теперь.

Состав метеоритов как состав ранней Земли

В основе модели холодной аккреции предполагается наличие гомогенного в физическом и химическом отношении протопланетного облака. Считается, что химический состав современных метеоритов подобен составу протопланетного облака, из которого и происходило образование Земли. Анализ состава метеоритов позволил выделить следующие основные их классы: каменные, железные и переходные – железокаменные.

92 % Каменные метеориты наиболее распространены, они составляют всех падений и делятся на два подкласса: хондриты и ахондриты. Наиболее распространенными являются хондриты. Они характеризуются наличием включений силикатных шариков – хондр – диаметром в несколько миллиметров. Их состав однообразен и подобен составу ультраосновных пород, сложенных из железо-магнезиальных силикатов, никелистого железа, сульфидов железа [Рингвуд, 1982]. В углистых хондритах углистое вещество колеблется от 8 до 2% по составу к первичному веществу и его считают наиболее близким допланетного облака [Рингвуд, 1982].

Ахондриты хондр не содержат и объединяют в своем подклассе метеориты, состоящие из осколков отдельных минералов. По минеральному составу и структуре они являются наиболее близкими к земным горным породам [Рудник, Соботович, 1984].

<u>Железные метеориты</u> состоят из твердых растворов железа, никеля и кобальта в среднем 90.5, 8.7, 0.5 %, соответственно. В никелистом железе содержание никеля колеблется от 4 до 40 % [Рудник, Соботович, 1984]. По структуре выделяют три подкласса железных метеоритов: октаэдриты, гексаэдриты и атакситы. Октаэдриты характеризуются крупнокристаллической видманштетовой структурой в виде «балок» различной ширины, расположенных вдоль плоскостей октаэдра и окаймленных тонкими лентами. По составу балки –

бедное никелем железо (камасит), а ленты – богатое никелем железо (тэнит). Железные метеориты, представляющие собой монокристаллы кубической сингонии, целиком сложенные из камасита, относят к подклассу гексаэдритов. Атакситы представляют собой механическую смесь камасита и тэнита с характерной мелкозернистой (плесситовой) структурой [Рудник, Соботович, 1984].

Необходимо отметить, что для метеоритов характерно присутствие железа, как металлического, так и окисленного. Химический состав метеоритов складывается из тех же химических элементов, что и Земля, однако часто их соотношение резко отличается от соотношения в земных горных породах. Тем не менее, как на Земле, так и в метеоритах наиболее распространенными являются следующие элементы (в порядке убывания) Fe-O-Si-Mg-Al-Ca-Ni-Na-S, соединяющиеся в разных соотношениях, образуя основные минералы метеоритов и земных горных пород [Рудник, Соботович, 1984].

Таким образом, несмотря на то, что нельзя проводить полную аналогию состава недр Земли и метеоритов, тем не менее, основываясь на составе метеоритов, можно показать существование в Земле двух основных фаз: железоникелевой в ядре и ультраосновных силикатов в мантии [Ботт, 1974].

Холодная аккреция

Предполагается, что Земля образовывалась из смеси планетезималей, содержащей около 15% компонента A и 85% компонента B [Рингвуд, 1982] (табл. 7.1). В процессе аккреции происходило перемешивание этих компонентов, поэтому Земля росла как равномерная смесь силикатов и металлического железа с примесью летучих.

262

Компонент	A %	В %
Металлический сплав Fe-Ni (около 5% Ni)		34.1
SiO_2	21.7	32.8
TiO ₂	0.1	0.2
Al_2O_3	1.6	2.8
Cr_2O_3	0.35	0.2
MnO	0.2	0.1
FeO	22.9	
NiO	1.2	
MgO	15.2	27.7
CaO	1.2	2.3
Na ₂ O	0.7	
K ₂ O	0.07	
P_2O_5	0.3	
Вода	19.2	
Органические соединения	9.7	
Cepa	5.7	

Химический состав компонентов А и В [Рингвуд, 1982]

Последовавшая затем стадия дифференциации металла от силикатной мантии является одним из наиболее важных событий в истории нашей планеты. Понимание процессов, происходивших на раннем этапе образования Земли, позволит приблизиться к ответам на вопросы о физико-химических условиях, механизмах образования ядра, продолжительности этих процессов. Кроме того, используя научные знания о сегрегации вещества, из которого состояла Земля на ранних этапах образования, можно понять процессы, происходящие и с другими космическими телами Солнечной системы. Вероятно, ближайшие к Земле планеты, такие как Венера, Марс, возможно, Меркурий, а также малые космические тела – астероиды, Луна, спутники Юпитера подвергались подобным процессам на раннем этапе своей истории. Имеющиеся дифференционным научные данные [Sharkov, Bogatikov, 2009] дают основания предполагать, что так называемые планеты земной группы (Венера, Марс) развивались по сценариям, схожим с механизмами формирования Земли. В настоящее время к наличию преимущественно железных по составу ядер у Марса, Венеры, Меркурия, Луны и некоторых других космических тел склоняется целый ряд ученых [Anderson et al., 1996a, 1996b, 1998; Sohl, Spohn, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998; Bertka, Fei, 1998; Fei, Bertka, 2005; Wieczorek et al., 2006; Кронрод, Кусков, 2007; Rubie et al., 2007; Sharkov, Bogatikov, 2009]. Так, например, в работе [Rubie et al., 2007] приведены результаты современных исследований внутреннего строения не только Земли, но и других планет (табл.7.2).

Планета	Механическое состояние ядра/радиус ядра, км	Состав ядра
Меркурий	Жилкое?/~1600	Fe Ni ?
теркурии	лидкостратово	10, 10, 1
Венера	Жидкое/~3200	Fe, Ni,?
Земля	Жидкое наружное/ 3485	Fe, Ni, FeO/FeS?
	Твердое внутреннее ядро	
Луна	Жидкое?/ 400?	Fe, Ni,?
Mapc	Жидкое?~ 1700	Fe, Ni, FeO/FeS?
Ио	Жидкое?/~950	Fe, Ni, FeS?
Европа	Жидкое?/ 200-700	Fe, Ni, FeS?
Ганимед	Жидкое?/ 650-900	Fe, Ni, FeS?

Состав ядер ближайших к Земле планет и спутников [Rubie et al., 2007]

Источники энергии для плавления силикатно-металлической аккреции

Все имеющиеся в настоящее время модели дифференциации Земли базируются на постулате полного плавления металлической и полного или частичного плавления силикатной фаз. Рядом авторов предложены следующие источники энергии, необходимой для полного или частичного плавления силикатно-металлической матрицы. Рассмотрим основные из моделей.

⁶⁰F<u>e.</u> Распад короткоживущих радиоактивных нуклидов ²⁶А1 и показывает, что распад ²⁶Al и ⁶⁰Fe в космических телах с Моделирование минимальным радиусом от 30 км может дать достаточно энергии, чтобы достичь температуры выше плавления силикатов [Hutcheon, Hutchinson, 1989; Walter, Trønnes, 2004; Rubie et al., 2007]. Установлено, что разогрев зависит от времени аккретирования и первичного соотношения радионуклидов [Ghosh, McSween, 1998; Merk et al., 2002; Yoshino et al., 2003]. Так, при первичном соотношении ²⁶AL/²⁷Al более чем 1x10⁻⁵ и времени аккретирования в несколько полураспадов ^{26}AL выделившегося радиоактивного тепла хватило бы, чтобы расплавить не только железо, но и силикаты [Walter, Trønnes, 2004]. Данные о высоких первичных соотношениях ²⁶AL/²⁷Al получены при исследовании метеоритов [MacPherson et al., 1995]. Следует отметить, что недавние измерения углистых хондритов показали существенно низкие соотношения ${}^{26}AL/{}^{27}A1$ - около 5х10⁻⁶, при этом радиоактивного тепла было недостаточно даже для достижения эвтектики Fe-FeS [Kunihiro, 2004]. Таким образом, к настоящему времени считается, что дифференциация с образованием металлического ядра и силикатной мантии под воздействием радиоактивного тепла возможна только у малых космических тел на очень ранней стадии развития Солнечной системы, когда уровень первичных соотношений радиоактивных нуклидов был высоким [Baker et al., 2005]. При этом радиоактивного тепла было достаточно для формирования магматического океана на астероидах [Greenwood et al., 2005].

<u>Столкновение с космическим телом гигантских размеров.</u> Существует предположение, что Земля пережила катастрофическое столкновение с космическим телом размером с Меркурий или Марс на позднем этапе аккреции [Taylor, Norman, 1990; Walter, Trønnes, 2004]. Столкновение двух тел привело к образованию Луны [Cameron, 1997; 2000; Canup, Asphaug, 2001; Taylor et al., 2006; Wieczorek et al., 2006], при этом кинетическая энергия тела перешла в тепловую, в результате чего произошло полное или частичное плавление вещества Земли с

образованием магматического океана [Benz, Cameron, 1990; Tonks, Melosh, 1998]. Согласно этой гипотезе, в результате плавления Земли, началась дифференциация вещества – более плотная металлическая фаза погружалась к центру Земли, а более легкая силикатная фаза всплывала. При перемещении металла в ядро и уплотнения земли в центре происходило выделение тепла за счет снижения гравитационной потенциальной энергии [Rubie et al., 2007].

Дифференциация металлической и силикатной фазы вещества Земли

К настоящему времени исследователями предложено три основных механизма дифференциации Земли на ранней стадии её образования, при этом для всех моделей дифференциации вещества Земли требуется полное плавление металлической фазы и полное или частичное плавление силикатной фазы.

<u>Металлический дождь.</u> При полном плавлении силикатной фазы, более высокотемпературной в сравнении с железной, возникли две несмешивающиеся жидкости – металл и силикат, произошла сепарация в силу различной плотности фаз: более плотный металл осаждался, легкий силикат всплывал. По мнению ряда исследователей, размер металлических капель составлял сантиметры, и металл выпадал в виде «металлического дождя» [Stevenson, 1990; Rubie et al., 2003; Wood et al., 2006]. Экспериментальные исследования вязкости перидотитового расплава при 2043-2523 К и 2.8-13 ГПа [Leibske, 2005] показали, что вязкость расплава увеличивается до давлений порядка 9-10 ГПа, а затем начинает уменьшается по мере увеличения давления (по крайней мере до 13 ГПа). В работе [Reid et al., 2003] отмечена такая же тенденция для расплава СаMgSi₂O₆.

<u>Диапиро- и дайкообразование</u>. Опустившись на нерасплавленную или частично расплавленную мантию из магматического океана, капли железа собирались в большие образования – 1-10 км в диаметре и более [Karato and Murthy, 1997; Rubie et al., 2007]. Когда металлическая фаза собралась в крупные и более тяжелые, относительно подстилающей силикатной фазы, капли, началось

диапирообразование. Предполагается, что диапиры образовывались при вязкой деформации силикатной фазы, а при хрупких деформациях образовывались дайки из металлической фазы [Karato and Murthy, 1997; Rubie et al., 2007].

Просачивание сквозь матрицу твердых силикатных зерен. Еще одним механизмом дифференциации может быть просачивание расплавленной металлической фазы сквозь матрицу твердых силикатных зерен (пород). [Stevenson, 1990; Rushmer et al., 2000]. Способность просачивания жидкости через твердую матрицу зависит от двухгранного угла (θ) , образованного жидкостью в контакте с двумя гранями твердых зерен [Von Bargen, Waff, 1986]. $\leq 60^{\circ}$, то жидкость просачивается по границам твердых зерен, образуя Если θ при этом связанную сеть сосудов (т. е. не рвется на отдельные капли). При $\theta > 60^\circ$ жидкость накапливается в виде капель в межзерновых пространствах и сеть не возникает. Известно, что важным параметром, уменьшающим угол (θ), является введение в систему активных анионов, таких как сера или кислород. Так, в работе [Rushmer et al., 2000] показано, что угол (θ) от 100-125° изменяется до 50- 60° , когда соотношение (O+S)/(Fe+Ni+Co+Mn+Cr) увеличивается от ~0.3 до ~1.2. Также установлено, что кислород эффективнее уменьшает угол (θ), чем сера [Terasaki et al., 2005].

По экспериментальным данным в системах силикат-металл [Ballhaus, Ellis, 1996; Minarik et al., 1996; Shannon, Agee, 1996; 1998; Gaetani, Grove, 1999; Holzheid et al., 2000; Rose, Brenan 2001; Takafuji et al., 2004; Terasaki et al., 2005; 2007; 2008] установлено, что в интервале давлений 3-25 ГПа $\theta > 60^\circ$, следовательно, просачивания не должно быть. Мы предлагаем к рассмотрению еще один вариант просачивания расплава Fe через твердую силикатную матрицу и рассмотрим возможную роль углерода в этом процессе.

7.3. Миграции расплава Fe через твердую силикатную матрицу посредством перекристаллизации углерода

Со времени выхода работы Э. Вихерта в 1897г. и обобщений Э. Зюсса в 1909 г. [Рудник, Соботович, 1984] в научном мире утвердилось мнение о том, что ядро Земли состоит преимущественно из железа. В настоящее время известно, что масса ядра составляет 32% массы планеты, внешнее жидкое ядро Земли состоит из железо-никелевого расплава, внутреннее – из твердого железоникелевого сплава, а граница металлического ядра с силикатной мантией лежит на глубине 2891 км [Рудник, Соботович, 1984; Jacobs, 1997; Rubie et al., 2007]. Основываясь на изучении химического состава метеоритов, был предложен следующий состав железного сплава, формирующего ядро Земли: во внешнем ядре ~ 90% Fe и 9 % Ni, во внутреннем ~77% и ~ 6% соответственно [Рудник, Соботович, 1984]. Вместе с тем, плотность ядра Земли ниже на 5-10%, чем если бы оно состояло только из чистого железо-никелевого сплава [Birch, 1964; Anderson, Isaak, 2002; Sharker et al., 2004]. Этот факт привел к предположению, что дефицит плотности ядра образовался за счет вхождения в металлический расплав легких элементов. Наиболее вероятными легкими элементами являются S, O, C, H и Si [Poirier, 1994; Hillgren et al., 2000; Li, Fey, 2003; McDonough, 2003; Rubie et al., 2007]. Экспериментальные и теоретические исследования позволили сделать предположение, что внутреннее твердое ядро также содержит легкие элементы [Anderson, Ahrens, 1994; Boehler, 1996; Stixrude et al., 1997; Li et al., 2001].

Таким образом, опираясь на факт наличия достаточно большого количества легких элементов (S, O, C, H и Si) в ядре планеты, необходимы исследования с целью определения участия этих элементов в эволюции Земли, их роли в глубинных процессах, в том числе и дифференциации силикатной и металлической фаз.

Содержание углерода в Земле, по различным данным, оценивается в 0.2–4 мас. % [Hillgen et al., 2000]. В мантии ранней Земли, в восстановительной обстановке [Huang et al., 2011] углерод, вероятно, находился в интерстициях между кристаллическими силикатными и оксидными фазами (в зависимости от давления – в виде графита или алмаза).

Валовое содержание Fe в Земле оценивается в 32.8 мас. % [Javoy et al., 2010]. На ранних этапах в истории Земли в восстановительных условиях наличие углерода в элементной форме и металлического Fe при P≥ 5 ГПа и T≥1250°C должно было привести к формированию эвтектического расплава Fe–C.

В расплаве Fe растворимость углерода достигает 4.7 мас. % (при P= 5 ГПа, T \geq 1250°C) [Chabot et al., 2008], при этом угол смачивания алмаза и графита расплавами металлов группы Fe составляет менее 60°. Присутствие в расплаве карбидообразующих металлов (Ti, Mn Cr, V) даже до 1 мас. % уменьшает угол смачивания еще более [Artini et al.,2012]. Вследствие этого расплав Fe должен проникать в заполненные углеродом интерстиции между силикатными минералами; движущей силой при этом будут являться разность концентраций углерода в расплаве Fe, градиент плотности и градиент температуры.

В настоящем разделе рассмотрена и экспериментально апробирована 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 по просачиванию расплава Fe через твердую силикатную матрицу посредством перекристаллизации углерода

Исходными веществами в экспериментах являлись порошки (размер частиц около 5 мкм) карбонильного железа (Fe), графита марки ОСЧ и зерна природного оливина размером около 0.5 мм. Оливин был выделен из нодуля шпинелевого лерцолита из базальтоидов Монголии. Состав оливина: SiO2 40.47; TiO2 0.01; Cr2O3 0.04; FeO 9.00; MnO 0.14; MgO 49.62; CaO 0.04;NiO 0.41; сумма 99.96 (мас. %). Проведено три эксперимента, различающиеся схемой сборки реакционного объема (рис. 2.12).

Опыт № 4 –2–12

В эксперименте использовали равномерно перемешанную смесь порошков карбонильного железа (33 мас. %) и графита (2 мас. %) с зернами оливина (65 мас. %). Параметры: Р - 5.5 ГПа, Т - 1600°С, продолжительность 15 мин. После эксперимента в образце наблюдали сеть связанных между собой интерстиций в оливиновой матрице – твердым раствором углерода в железе (рис.7.1).



Рис. 7.1. «Сетка» связанных между собой интерстиций в оливиновой матрице, заполненных твердым раствором углерода в железе. Образец из опыта №4–2–12 (5.5 ГПа, 1600°С, 15 мин). ОІ – оливин, Fe – твердый раствор углерода в железе.

Опыт № 4–1–13

В этом эксперименте поверх равномерно перемешанной смеси порошка графита устанавливали спрессованную таблетку И зерен оливина ИЗ карбонильного железа. Соотношения реагентов такое же как и в предыдущем опыте – Fe (33 мас. %), графит (2 мас. %), оливин (65 мас. %). Параметры эксперимента – Р - 5.5 ГПа, Т - 1600°С, длительность 1 ч. После эксперимента в проникновение расплава железа в интерстиции между образце наблюдали зернами оливина. В течение эксперимента расплав проник в оливин-графитовую матрицу на глубину до 2.5 мм (рис.7.2).



Рис.7.2. Миграция расплава Fe между зерен оливина в интерстиции, заполненные графитом. Образец из опыта № 4–1–13 (5.5 ГПа, 1600°С, 1 ч).

Опыт № 2-6-15

Как и в предущем опыте (№ 4–1–13), спрессованную таблетку из карбонильного железа размещали поверх матрицы из оливиновых зерен, при этом

интерстиции между зернами оливина не заполняли графитом. Опыт проводили с целью проверки положения о невозможности просачивания расплавленного железа через оливиновую матрицу при высоких Р-Т параметрах в отсутствие в интерстициях растворимых в железе компонентов. Параметры эксперимента – Р - 5.0 ГПа, Т - 1600°С, длительность 1 ч. После проведенного эксперимента в приготовленных образцах видна резкая граница раздела между металлом и оливиновой матрицей с некоторым нарушением линии раздела (рис. 7.3). Признаков какого-либо просачивания расплава железа в течение 1 часа через оливиновую матрицу не обнаружено. Этот результат был ожидаем и совпадает с результатами других исследований и теоретическими расчетами для сред твердое–жидкое, где $\theta > 60^{\circ}$ [Von Bargen and Waff, 1986].



Рис. 7.3. Оливиновая матрица без графита. Миграции расплава железа не наблюдается. Образец из опыта № 2-6-15 (5.5 ГПа, 1600°С, 1 ч).

Таким образом, на основании проведенных экспериментов предлагаем следующую модель просачивания металлического расплава сквозь силикатную матрицу. При появлении расплава железа на границе железо—углерод начинается растворение углерода в расплаве, при этом железо замещает заполненное графитом межзерновое пространство между силикатными минералами (рис. 7.4). Это явление может наблюдаться и в случае наличия алмаза. Интересно отметить, что в алмазоносных каменных метеоритах (уреилитах) алмаз, частично замещенный графитом, существует вместе с камаситом, троилитом и другими минералами, заполняющими интерстиции между зернами оливина и пироксена [Jakubowski et al., 2011].

При дальнейшем развитии процесса образуется силикатная матрица с сетью расплава Fe–C внутри нее. Для начала данного процесса достаточно присутствия рассеянного углерода с общей концентрацией 2–3 мас. %. При этом возможно последовательное проникновение недонасыщенного углеродом расплава Fe в силикатную матрицу и выделение (перекристаллизация) углеродной фазы из перенасыщенного расплава, что, в свою очередь, может служить проводником для следующих порций расплава Fe или консервироваться в породах в виде алмаза (графита). Миграции металлического расплава через сеть связанных между собой интерстиций между минералами способствует также его низкая вязкость.



Рис. 7.4. Схематическое изображение механизма просачивания расплава железа сквозь оливиновую матрицу при перекристаллизации углерода.

274

При реализации такого механизма на этапе диффренциации в ранней истории Земли заполненные углеродсодержащим расплавом Fe интерстиции могли служить своеобразными каналами для непрерывного перемещения расплава Fe к центру Земли.

Полученные данные, по нашему мнению, необходимо учитывать при создании корректной модели эволюции внутренней структуры Земли, планет земной группы и малых планет.

7.4. Включения сульфидов в алмазах и роль металл-сульфидных расплавов в алмазообразовании

Сульфиды, как обсуждалось выше, являются одними из самых распространенных включений в алмазах. Более того, сера является одним из пяти наиболее распространенных легких элементов (С, S, H, O, Si), представленных в ядре Земли [Steward et al., 2007]. Наличие большого количества включений сульфидов в алмазах рассматривают как доказательство гипотезы участия расплава сульфидного состава в процессах природного алмазообразования в мантии Земли [Marx, 1972; Haggerty, 1986; Буланова и др., 1990; Bulanova, 1995]. Есть мнение и об избирательном захвате природными алмазами сульфидного расплава во время их роста [Ефимова и др., 1983].

В гипотезе метасоматического образования алмаза сульфидный расплав растворяет в себе избыточный кислород, образующийся в продуктах реакции [Gunn, Luth, 2006]:

 $MgCO_3+MgSiO_3 \rightarrow Mg_2SiO_4+C+O_2.$

Существует также представление, что сульфиды восстанавливают карбонатный компонент до образования свободного углерода [Palyanov et al., 2007]:

$$2\text{FeS}+\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{FeO}+\text{S}_2+\text{C}.$$

Между тем, до сих пор нет однозначной гипотезы, объясняющей роль сульфидов в генезисе алмазов.

В большинстве экспериментальных работ по синтезу алмаза в сульфидных системах Р-Т параметры приведены выше тех, что рассчитаны для природных систем (табл.3.1). При этом необходимо отметить, что из работ по синтезу и росту алмазов в системах металл-сера-углерод с доэвтектическим содержанием серы известна лишь одна: [Чепуров, 1988].

Представленное в данной работе исследование возможности кристаллизации алмаза в системах металл (Fe,Co, Ni)-сера-углерод отображено в серии публикаций [Чепуров и др., 2009a; Chepurov et al., 2009; Жимулев и др., 2012; 2013; 2016a]. Установлено, что в системах Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C при содержании серы по отношению к металлу менее 14 мас.%. возможен как синтез, так и рост кристаллов алмаза. В системе Fe-S-C получен синтез и рост алмазов при содержании серы по отношению к металлу в количестве 5 мас.%. При этом экспериментов с большим содержанием серы не проводилось.

Р-Т параметры экспериментов при этом оставались минимальными и соответствовали Р-Т параметрам металл-углеродных систем. Они отражают также минимальные температуры и давления природного процесса алмазообразования на глубинах около 150-200 км в верхней мантии Земли.

В продуктах эксперимента наряду с эвтектическими составами и карбидами (которые, ПО нашему мнению, являются закалочной фазой) соответствующие сульфиды: зафиксированы тенит, высокотемпературный пентландит, пирротин. При росте кристалл алмаза захватывал в виде включений ростовой расплав, в состав которого наряду с металлами-катализаторами входили и сульфиды.

Остановимся подробнее на составе сульфидных включений из наших экспериментов. 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]. Обычно в составе сульфидов преобладают Fe и Ni, а Co и Cu имеют подчиненное значение. В работе [Aulbach et al., 2009] приведены данные по составу сульфидов из канадских алмазов (кратон Слейв): эклогитовый парагенезис Fe –42.7-48.5 ат.%, Ni – 0.9-5.7 ат.%, Cu– 0.8-4.6 ат.% Co– 0-0.8 ат.%; перидотитовый парагенезис Fe -17.0-40.2 ат.%, Ni -10.3-36.6 ат.%, Cu- 0.3-5.9 ат.% Со-0.2-0.8 ат.%. 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 тенит+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]. Еще одна важная черта парагенезисов центральных включений – это наличие среди них минералов, содержащих, в свою очередь, включения микрокристаллов алмаза [Гаранин и др., 1991].

В экспериментальных образцах систем Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-C присутствует гомогенный твердый раствор. Во включениях сульфидов в природных алмазах обнаружены ориентированные ламели, пластинчатые, червеобразные включения пентландита в матрице mss [Тейлор, Ли, 2009] – характерная картина структур распада твердых растворов [Durazzo, Taylor, 1982; Kelly,Vaughan, 1983; Хисина,

1987]. Эти данные согласуются с результатами исследований субсолидусных участков диаграммы системы Fe-Ni-S [Naldrett et al., 1967; Shewman, Clark, 1970; Kelly,Vaughan, 1983]. В этих работах установлено уменьшение ширины области гомогенности mss при температурах<600°С. В данной области температур должен происходить распад mss с образованием пентландита [Kelly,Vaughan, 1983; Тейлор, Ли, 2009]. Можно предположить, что в природных объектах при усложнении состава физико-химической системы и изменении ее термической истории могли происходить такие твердофазные изменения.

В экспериментальных образцах системы Fe-S-C обнаружен пирротин – один из наиболее рапространенных сульфидов из включений в алмазах [Буланова и др., 1990; Smit et al., 2010; Hunt et al., 2012].

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 в сульфидные включения в природных алмазах имеют в своем составе около 37 мас.% серы, возникает вопрос, почему нет включений металлической фазы. Кроме того, необходимо напомнить, что одним из аргументов оппонентов гипотезы генезиса природных алмазов при участие железо-никелевого расплава является отсутствие или крайне редкое нахождение включений самородного железа в кристаллах алмаза. Силикатные и оксидные включения, как и рассмотренные выше сульфиды, широко представлены в природных алмазах.

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. В работе [Jacob et al., 2004] проанализирован состав граната с включениями когенита, самородного троилита, кроме железа И того гранат находился В сростке С поликристаллическим агрегатом алмаза. Факт нахождения включения в алмазе, состоящего из металлического железа с Fe-сульфидом по краю, зафиксирован в исследовании Д. А. Зедгенизова с соавторами [Zedgenizov et al., 2014]. Таким образом, хоть и редко, включения сульфидов совместно с железом встречаются в природных алмазах.

Во-вторых, как известно, основная масса природных алмазов с момента их образования и до выноса их на земную поверхность длительное время – сотни и даже миллиарды лет находились при высоких давлениях и температурах в верхней мантии Земли [Haggerty, 1986; Richardson et al., 1984; 2001]. Длительное температурное воздействие на включения, законсервированные в природных алмазах, оказывало разный эффект.

Инертные к алмазу минералы, такие как силикаты или оксиды, не изменялись, что подтверждено и экспериментальными данными [Федоров и др., 2006, гл. №6]. В результате проведенного в данной работе исследования установлено, что включения оливина, пироксена, граната, шпинели, хромита в алмазах не изменяются при отжиге кристаллов при температуре до 1800°С и давлении 7.0 ГПа, но остаются в кристаллах алмаза без изменений и отображают их исходный состав. Р-Т- параметры наших экспериментов были выбраны значительно выше температур и давлений, которые предполагаются для посткристаллизационного периода нахождения алмазов мантии Земли (800-1200°С, 4.0-5.0 ГПа), поэтому скорость возможных изменений выше, чем в мантии. Таким образом, несмотря на то, что длительность экспериментов не соизмерима с продолжительностью посткристаллизационного периода генезиса

279

алмаза, можно, по-видимому, считать, что силикатные и инертные к алмазу оксидные включения (такие как хромит, шпинель и т.п.) не изменялись в посткристаллизационый период в мантии Земли и адекватно отражают среду кристаллизации природных алмазов.

С металл-сульфидными включениями при условиях верхней мантии Земли (4-5 ГПа и 800-1200°С), учитывая низкую температуру плавления эвтектического расплава (в системе Fe-FeS при 4-6 ГПа составляет ~1000°С), будут происходить явления. Включения металлического другие железа В алмазах при высокотемпературном отжиге, как было показано экспериментально, мигрируют в градиентном поле температур [Chepurov et al., 2000; Чепуров и др., 2005]. По расчетным данным, при 6 ГПа и 1400°С алмазы могли очиститься от включений переходных металлов за несколько миллионов лет [Федоров и др., 2005]. Можно предположить, что и металл-сульфидные включения при данных Р-Т 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.

Еще один важный вопрос, касающийся возможного генезиса алмаза при участии металл-сульфидного расплава, заключается в следующем. Силикатные и оксидные включения в природных алмазах показывают низкую железистость, в связи с чем возникает вопрос, как это может коррелироваться с наличием субстрате, в свободного железа в котором образовывался алмаз. В экспериментальных работах [Чепуров и др., 2001; 2002; Федоров и др., 2008] рассмотрена кристаллизация алмаза в металл-силикатной системе при высоких Р-Т параметрах. Силикатная фаза, представленная в одной серии экспериментов оливином, в другой щелочным базальтом, введена в железо-никелевый металлкатализатор до 20 мас.%. Были получены кристаллы алмаза с силикатными включениями, причем, несмотря на избыток свободного железа в системе, перекристаллизованные силикатные фазы характеризовались повышенной магнезиальностью. В работе И.И. Федорова с соавторами [Федоров и др., 1999] экспериментально установлена зависимость железистости силикатов при мантийных Р-Т параметрах ОТ фугитивности кислорода. Показано, что железистость резко падает с уменьшением фугивности кислорода.

Необходимо отметить, что в наших экспериментах синтез и рост алмаза происходит при минимальных Р-Т параметрах образования алмаза в металлуглеродных системах (5.5 ГПа и 1300°С). И эти параметры отражают также вероятные температуры и давления природного процесса алмазообразования на глубинах от 150 км в верхней мантии Земли. Кроме тог, имеются экспериментальные данные о генезисе алмаза в системах при значительно более высоких параметрах – соответствующих глубинам 450-600 км. В работе Е. Л. Томлинсон с соавторами [Tomlinson et al., 2011] при 15-20 ГПА и 2000-2100°С в расплаве $Fe_{90}Ni_{10}$ состава синтезированы алмазы октаэдрического И куб-октаэдрического габитуса. Что доказывает алмазогенерирующую роль металл-углеродной системы в широком диапазоне температур и давлений.

281

7.5. Гипотеза образования древних алмазов ультраосновного парагенезиса

Источником углерода для алмазов служили первичные углеграфитовые вещества, ювенильные углекислые или углеводородные флюиды. Свободный углерод, необходимый для начального этапа образования алмаза – графитации 1979], появился в [Курдюмов, Пилянкевич, результате восстановления углекислых флюидов, либо окисления углеводородов. Как известно, начальным этапом процесса алмазообразования является графитация углеродного материала и наиболее эффективным катализатором этого процесса являются самородные переходные металлы. С. К. Симаковым [Симаков, 1988] была предложена гипотеза образования зародышей алмазов из углеродсодержащих газов в верхней присутствии расплава железа В условиях мантии время BO дифференциации вещества Земли.

После образования зародышей алмаза кристаллизация могла происходить в металл-сульфид-силикатном расплаве. Согласно экспериментальным данным, кристаллизация алмаза в сульфидном или силикатном расплавах происходит при более высоких P-T параметрах, в отличие от расплава переходных металлов (Fe, Ni и др). В то же время в существенно «металлических» системах, где силикатный компонент присутствует до 20 мас.%, Р-Т параметры не отличаются от «чистой» металл-углеродной системы [Чепуров и др., 2001; 2002; Федоров и др., 2008]. Такая же ситуация складывается и при наличии в металл-углеродной системе небольшого количества серы [Чепуров и др., 2009a; Chepurov et al., 2009; Жимулев и др., 2012; 2013; 2016а], например, до 14 мас. % в железо-никелевом и железо-кобальтовом сплавах. При этом наряду с железо-никелевым расплавом шло образование сульфидов. Кристаллизуясь в металл-сульфид-силикатном расплаве, алмазы захватывали как силикатные, оксидные, сульфидные включения, так и капельки железо-никелевого расплава. Кроме того, при наличии свободного в межзерновых интерстициях твердой силикатной матрицы мог углерода

реализовываться рассмотренный выше механизм просачивания железоникелевого расплава во время дифференциации силикатной и металлической фаз. В зависимости от P-T параметров углерод мог перекристаллизоваться как в виде алмаза, так и графита.

После завершения процесса кристаллизации и вплоть до выноса кимберлитовым или лампроитовым расплавом к дневной поверхности алмазы находились на мантийных глубинах, где могли подвергаться длительному высокотемпературному отжигу, при котором происходило самоочищение алмазов от металлических включений [Федоров и др., 2005]. Силикатные, оксидные и сульфидные включения оставались при этом в кристаллах алмаза без изменений [Федоров и др., 2008b]. Именно это и обуславливает большое количество силикатных оксидых и сульфидных включений в природных алмазах.

На основании вышеизложенного можно предложить следующую гипотезу образования древних мантийных алмазов (рис. 7.5). В период дифференциации силикатной и металлической фаз Земли в каплях самородного железо-никелевого расплава возникало локальное пересыщение углерода, который сначала проходил стадию графитации, а затем кристаллизовался (при Р-5.5ГПа и выше, Т-1300°С и выше) виде алмаза. Находящаяся в расплаве в некотором количестве сера вступала в контакт с самородным металлом с образованием сульфидов. Ранее образовавшиеся силикатные минералы, капли сульфидного и металлического кристаллами растущими После расплавов захватывались алмаза. смены природных режимов и окончания кристаллизации алмазов, они (алмазы) время находились в мантийных глубинах, где в результате длительное высокотемпературного отжига произошло их самоочищение от включений металла, а силикатные сульфидные и оксидные включения сохранились без Затем, при транспортировке кимберлитовыми (лампроитовыми) изменений. расплавами к дневной поверхности алмазы подверглись растворению, коррозии и другим процессам.



Рис. 7.5. Схема гипотезы образования древних мантийных алмазов.

Заключение

О сложности процесса алмазообразования в мантии Земли свидетельствует различных генераций, варьирование размеров кристаллов даже в наличие кимберлитовой трубки, пределах одной зональность, сложное внутреннее строение кристаллов природных алмазов [Орлов, 1984]. Все это дает основание для предположения возможности реализации в природе различных механизмов образования алмазов – полигенеза природных алмазов [Каминский, 1981; Слодкевич, 1982]. В представленной работе мы, опираясь на экспериментальное моделирование, рассмотрели возможность связи генезиса древних (3.5-3.1 млрд лет) алмазов из кимберлитов ультраосновного парагенезиса с процессами, происходившими на ранних этапах истории Земли дифференциацией. формированием ядра и мантии.

Нами был рассмотрен и экспериментально апробирован механизм просачивания металлического расплава сквозь матрицу твердых силикатных зерен при участии углерода [Жимулев и др., 2015b]. Как известно, содержание углерода в Земле по различным данным, оценивается в 0.2–4 мас. % [Hillgen et al., 2000]. В мантии ранней Земли, в восстановительной обстановке [Huang et al., 2011], углерод, вероятно, находился в интерстициях между кристаллическими силикатными и оксидными фазами (в зависимости от давления – в виде графита или алмаза). При появлении расплава железа на границе железо-углерод, начинается растворение углерода в расплаве, при этом железо замещает заполненное графитом межзерновое пространство между силикатными минералами. Это явление может наблюдаться и в случае наличия алмаза. При реализации такого механизма на этапе дифференциации в ранней истории Земли, углеродсодержащим расплавом Fe интерстиции могли служить заполненные своеобразными каналами для непрерывного перемещения расплава Fe к центру Земли.

Еще одним актуальным вопросом является участие сульфидного расплава большого количества включений сульфидов в в генезисе алмаза. Наличие алмазах рассматривают в качестве доказательства гипотезы участия расплава сульфидного состава в процессах природного алмазообразования в мантии Земли [Marx, 1972; Haggerty, 1986; Буланова и др., 1990; Bulanova, 1995]. Проведенные исследования по кристаллизации алмаза в системах металл (Fe,Co, Ni)-серауглерод отображены в серии публикаций [Чепуров и др. 2009а; Chepurov et al., 2009; Жимулев и др., 2012; 2013; 2016а]. Установлено, что в системах Fe-Co-S-C, Fe-Ni-S-С при содержании серы по отношению к металлу менее 14 мас.%. возможен как синтез. так и рост кристаллов алмаза. Р-Т параметры экспериментов при этом оставались минимальными и соответствовали Р-Т параметрам металл-углеродных систем. В системе Fe-S-C получен синтез и рост алмазов при содержании серы по отношению к металлу 5 мас.%. В продуктах эксперимента наряду с эвтектическими составами и карбидами (которые по нашему мнению являются закалочной фазой) зафиксированы соответствующие сульфиды: тенит, высокотемпературный пентландит, пирротин. При росте кристалл алмаза захватывал во включения ростовой расплав, в состав которого наряду с металлами-катализаторами, входили и сульфиды. Рост алмаза в наших экспериментах происходит при минимальных Р-Т параметрах образования алмаза в металл-углеродных системах (5.5 ГПа и 1300°С). Эти параметры отражают вероятные природного также температуры И давления процесса алмазообразования на глубинах от 150 км в верхней мантии Земли. Кроме того, нами был рассмотрен расплав железа с низким содержанием серы как потенциальный растворитель алмаза в мантийных условиях. В результате растворения синтетических алмазов в расплаве состава Fe - 80 мас.% (~70 ат.%); S - 20 мас.%. (~30 ат.%) при давлении 4 ГПа и температуре 1400°С кристаллы в поздних стадиях растворения визуально приобретали форму октаэдроида. Среди природных алмазов такие формы принято называть додекаэдроидами, а по степени кривизны округлых поверхностей (приближения к плоскогранным

аналогам) – октаэдроидами. Необходимо отметить, что макро- и микроморфологические особенности, полученные в результате растворения синтетических кристаллов алмаза, соответствуют макро- и микроморфологии природных алмазов из кимберлитов [Афанасьев и др., 2000].

Подавляющее большинство алмазов из кимберлитов относятся к типу I по физической классификации. Содержание азота в таких алмазах оценивается в пределах < 500 ppm [Banas et al., 2007], хотя в отдельных случаях может достигать ~ 5500 ppm [Sellschop et al., 1979]. В то же время в кимберлитах «беспримесные» встречаются так называемые алмазы с очень низким содержанием азота. Самая редкая разновидность безазотных алмазов – борсодержащие алмазы, по физической классификации – тип IIb [Бокий и др., 1986]. Они добываются только в трубке Премьер в Южной Африке, а в россыпях и коренных месторождениях алмазов России неизвестны [Вечерин и др., 1997]. В настоящее время экспериментальным путем получены как Па так и Пр типы безазотных алмазов. Между тем дискуссия об их природном генезисе остается открытой до сих пор. Нами были проведены эксперименты по росту безазотных алмазов (IIa и IIb тип) в Fe-Ni-C и Fe-Co-C системах при высоких P-T параметрах. Рассмотрена и предложена модель образования кристаллов типа Па в резко-восстановительной обстановке. Мы полагаем, что и кристаллизация природных, безазотных алмазов происходит В резко-восстановительной Именно обстановке. c локальность магматических очагов резко восстановительными условиями объясняет редкое нахождение в природе таких алмазов.

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 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]. B последнее время актуализировались исследования, направленные на изучение абиогенного образования тяжелых углеводородов (ТУВ) в мантии Земли. Основным вопросом в данной концепции является возможность образования высокомолекулярных углеводородных соединений в мантии Земли [Glasby, 2006; Sephton and Hazen, 2013]. Проведенное нами исследование позволяет сделать несколько важных выводов. CaCO₃ устойчив при Р - 3.0 - 5.5 ГПа, Т - 1300 -1400°C параметрах в восстановительных условиях. Разложение CaCO₃ происходило только в случае химического взаимодействия с железом. В закрытой системе твердый углерод выделяется в виде графита. В работе [Palyanov et al., 2013] при более высоких давлениях – 6.5–7.5 ГПа в системе (Mg,Ca)CO₃ – Fe зафиксировано образование алмазов. Экспериментально осуществлен синтез тяжелых углеводородов (ТУВ) при температуре и давлении верхней мантии из карбоната магния в присутствии H₂O, причем синтез ТУВ осуществлен по самому сложному варианту – из кислородсодержащих соединений (CO₂ и H₂O), использованных в качестве источников углерода и водорода. В системе Fe-Cсерпентин верхней мантии экспериментально при параметрах получены предельные углеводороды парафинового ряда.

Научные данные, полученные при изучении включений минералов из алмазов, очень ценны для понимания среды, минерального состава с глубоких
горизонтов. Для точной диагностики необходимо экспериментально подтвердить, что включения в алмазах не претерпели изменений после захвата и достаточно точно отображают среду, из которой были захвачены. Исследования по отжигу природных и искусственных кристаллов алмаза с силикатными и оксидными включениями были проведены в интервале температур 1800-2000 °C и давлении 7 ГПа. В качестве объектов исследования использовали природные кристаллы из кимберлитовых трубок Якутии, содержавшие единичные включения оливина, хромита, или граната; синтетические кристаллы алмаза, выращенные в нашей лаборатории в системе Fe_{0.36}Ni_{0.64}+базальт (5-10 мас.%)+С по методике [Чепуров и др., 2001]. В результате проведенного исследования установлено, что включения оливина, пироксена, граната, шпинели, хромита в алмазах не изменяются при отжиге кристаллов при температуре до 1800°С и давлении 7.0 ГПа. Таким образом, несмотря на то, что длительность экспериментов не соизмерима с продолжительностью посткристаллизационного периода генезиса алмаза, можно, по-видимому, считать, что силикатные и инертные к алмазу оксидные включения (такие как хромит, шпинель и т.п.) не изменялись в посткристаллизационый период в мантии Земли.

В последнее время актуализировался вопрос роли галогенидов в процессах глубинного петрогенезиса, в том числе связанного с алмазообразованием [Logvinova et al., 2008]. В глубоких горизонтах трубки Удачная (Якутия) обнаружены хлориды щелочных металлов [Kamenetsky et al., 2004; Каменецкий и 2006]. Изотопными исследованиями доказано мантийное происхождение др., хлоридов [Maas et al., 2005]. Кроме того, среди микро- и нано- включений из алмазов россыпи Рио Сорисо (Rio Soriso) (Бразилия) обнаружены включения галогенидов, такие как NaCl, KCl, CaCl₂ PbCl₂ [Wirth et al., 2009]. Таким образом, возникла необходимость исследования возможности травления алмазов в В расплавах хлоридов щелочных металлов. наших исследованиях МЫ использовали три системы: (NaCl, NaF)-С;, NaCl-Ca(OH)₂-С; NaCl-силикатный

состав-С и NaF-силикатный состав-С [Сонин и др., 2008; 2009; 2010; Жимулев и др., 2009b]. Было установлено, что галогенидная система является благоприятной для сохранности алмаза. При введении в систему силикатного расплава на кристаллах алмаза реализуется ранее известный в «сухом» силикатном расплаве тип морфогенеза со штриховкой, параллельной граням октаэдра, и отрицательными тригонами. При введении водосодержащей фазы Са(OH)₂ травление идет с образованием дитригональных слоев и отрицательных тригонов, а при увеличении количества Ca(OH)₂ до 35% травление сменяется с тангенциально-послойного на «нормальное», в результате кристаллы теряют прозрачность и приобретают сахаровидный облик.

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

Литература

Анфилогов В. Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. – М.: Наука, 2005. – 357 с.

Афанасьев В.П., Агашев А.М., Орихаши Ю., Похиленко Н.П., Соболев Н.В. Палеозойский UPb: возраст включений рутила в алмазе V—VII разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы // ДАН. – 2009. –Т. 428. – № 2. – С. 228-232.

Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Атлас морфологии алмазов России. – Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2000. – 298 с. .

Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Похиленко Н.П. Морфология и морфогенез индикаторных минералов кимберлитов. – Новосибирск: Филиал «Гео» Изд-ва СО РАН, Изд. дом «Манускрипт», 2001. – 276с.

Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Тычков С.А. Проблема докембрийской алмазоносности Сибирской платформы // Вест. Воронеж. гос.ун-та. Сер. Геол. – 2002. – № 1. – С. 19-35.

Бабич Ю. В., Туркин А. И., Гусак С. Н. Особенности преобразования коэсита в кварц при высоком давлении в присутствии воды и углекислоты и некоторые геологические следствия // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. – №5. –.С.683-687.

Бабич Ю. В. Фейгельсон Б. Н., Елисеев А. П., Чепуров А.И. О захвате азота в октаэдрических алмазах, выращенных в металл-углеродной Fe-Ni-C системе // Геохимия. – 2012. – №2. – С. 195-200.

Багрянцев Д. Г. Экспериментальное моделирование флюидного режима роста и растворения кристаллов алмаза. Автореф. дис. ...канд. г.-м. наук: код науки 25.00.05 / Багрянцев Дмитрий Геннадьевич. – Новосибирск, 1999. – 21с.

Бартошинский З. В., Квасница В.Н. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. – Киев: Наук.думка, 1991. – 172 с.

Бенделиани Н. А. Полиморфные превращения в TiO₂, ZrO₂ и HfO₂ при высоких давлениях и температурах: Автореф. дис. ...канд. г.-м. наук: / Бенделиани Николай Александрович. – МГУ, 1967. – 16 с.

Бенди Ф. П., Холл Г. Т., Стронг Г.М., Вентроп Р. Г. Искусственные алмазы // Успехи физических наук. – 1955. – Т. LVII. – Вып. 4. – С. 691-699.

Бобров А.В., Литвин Ю.А. Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0-8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений // Геология и геофизика. – 2009. – Т.50. – №12. – С. 1571 – 1587.

Бобров А.В., Литвин Ю.А., Диваев Ф. К. Фазовые отношения и синтез алмаза в карбонатносиликатных породах Чагатайского комплекса, Западный Узбекистан: результаты экспериментов при Р=4-7 ГПа и Т=1200-1700°С // Геохимия. – 2004. – №1. – С.49-60.

Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. – М.: Наука, 1986. – 221с.

Борздов Ю. М., Сокол А. Г., Пальянов Ю. Н., Калинин А. А., Соболев Н. В. Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и карбонат-силикатных расплавах // ДАН. – 1999. – Т.366. – №4. – С. 530-533.

Боткунов А. И. Некоторые закономерности распределения алмазов в трубке «Мир» // Записки ВМО. – 1964. – Сер. 2. – Ч. 93. – Вып. 4. – С. 424-435.

Ботт М. Внутреннее строение Земли. – М.: Мир, 1974. – 373с.

Буланова Г. П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б. Природный алмаз – генетические аспекты. – Новосибирск: Наука, 1993. – 168 с.

Буланова Г.П., Варшавский А.В., Лескова Н.В., Никишова Л.В. Центральные включенияиндикаторы условий зарождения природных алмазов // Физические свойства и минералогия природного алмаза. – Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1986. – с 29-45.

Буланова Г.П., Заякина Н.В. Минеральная ассоциация графит-когенит-железо в центральной области алмаза из трубки им.ХХШ съезда КПСС // ДАН СССР. – 1991. – Т. 317. – №3. – С. 706-709.

Буланова Г.П., Специус З. В., Лескова Н. В. Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии. – Новосибирск: Наука, 1990. – 120 с.

Варшавский А.В. Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза. – М.: Наука, 1968. – 92 с.

Васильев В.Г., Ковальский В.В., Черский Н.В. Проблема происхождения алмазов. – Якутск: Якут. кн. изд-во, 1961. – 152 с.

Васильев В.Г., Ковальский В.В., Черский Н.В. Происхождение алмазов. – М.: Наука, 1968. – 250 с.

Вечерин П.П., Журавлев В.В., Квасков В.Б., Клюев Ю.А., Красильников А.В., Самойлович М.И., Суходольская О.В. Природные алмазы России: Научно-справ. изд. – М.: Полярон, 1997. – С. 304.

Галимов Э. М. Кавитация как механизм синтеза природных алмазов // Изв. АН СССР. – Сер. Геол. – 1973. – №1. – С. 22-37.

Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П. Минералогия алмаза, содержащего включения // Изв. Вузов. Геология и разведка. – 1990. – №2. – С. 48-56

Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайленко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. – М.: Изд-воМГУ, 1991. – 240 с.

Геншафт Ю.С., Якубова С.А., Волкова Л.М. Внутренняя морфология природных алмазов // Исследования глубинных минералов. – М.: Типография № 9 Союзполиграфпрома, 1977. – С. 5-132.

Горшков А.И., Бао Я. Н., Бершов Л.В., Рябчиков И.Д., Сивцов А.В., Лапина М.И. Включения самородных металлов и других минеральных фаз в алмазах из кимберлитовой трубки №50 провинции Ляонин (Китай) // Геохимия. – 1997. – №8. – С. 794-804.

Граханов С.А. Алмазы импактного генезиса в россыпях Северо-востока Сибирской платформы // Вест. Воронеж. ун-та., Сер. Геол. – 2001. – Вып. 12. – С.236-238.

Гюнтер М., Ягоутц Э. Значения кажущихся Sm-Nd возрастов грубозернистых низкотемпературных гранатовых перидотитов из кимберлитов Якутии // Геология и геофизика. – 1997. – Т.38. – №1. – С.216-225.

Добрецов Н.Л. Кирдяшкин А.Г. Глубинная геодинамика. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1994. – 299с.

Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А. Глубинная геодинамика. – Новосибирск: Изд-во СО РАН; филиал ГЕО, 2001. – 409 с.

Дорошев А. М., Бабич Ю. В., Фейгельсон Б. Н., Нехаев П. Ю., Калинин А. А. Материал для контейнеров высокого давления // –А. с. № 4656945, 1989.

Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. – М.: Мир, 1983. – 300 с.

Дэвис Г. Л., Соболев Н. В., Харькив А. Д. Новые данные по возрасту якутских кимберлитов, полученные U-Pb методом по цирконам // ДАН СССР. – 1980. – Т.254. – С.175-179.

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.

Жимулев Е. И. Выращивание и изучение физических свойств борсодержащих алмазов // Третья Сибирская международная конференция молодых ученых по наукам о Земле. Новосибирск, 27-29 ноября 2006 года. Тез. докл. – Новосибирск ОИГГМ СО РАН, 2006. – С.84 -85.

Жимулев Е.И., Сонин В.М., Афанасьев В.П., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Расплав Fe-S – возможный растворитель алмазов в мантийных условиях // ДАН. – 2016 (принята к печати).

Жимулев Е.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Афанасьев В.П. О проблеме регенерации на природных кристаллах алмаза // Отеч. геология. – 2002а. – №1. – С. 40-45.

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°С // ДАН. – 2015а. – Т.462. – №3. – С. 340-345.

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°С // Геохимия. – 2016. – №5. – С. 439-446.

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.

Жимулев Е. И., Сонин В. М., Чепуров А. И. Скорость растворения кристаллов алмаза в силикатном расплаве при высоком давлении // Тез. докл. Уральского кристаллографического совещания. - ДАН. – Сыктывкар, 1998. – С.91.

Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.И. Образование кристаллов алмаза с выступающими гранями при травлении // Зап. ВМО. – 2002b. – №1. – С. 111-113.

Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.И. Устойчивость алмаза в силикат-галогенидных расплавах при высоком давлении // Ежегодный семинар по эксперим. минерал., петрол. и геохимии – ЕСЭМПГ-2009, 14-15 апреля 2009b. Тез.докладов. – Москва, 2009. – С. 31.

Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.И., Томиленко А. А. Хроматографическое изучение условий образования кристаллов алмаза ромбододекаэдрического габитуса // Геология рудных месторождений. – 2009а. – Т. 51. – №3. – С. 272-275.

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.

Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Похиленко Н.П. Миграция расплава железа через

оливиновую матрицу в присутствии углерода при высоких Р-Т параметрах (экспериментальные данные) // ДАН. – 2015b. – Т.463. – №1. – С. 72-74.

Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Чепуров А.А. НРНТ отжиг синтетических борсодержащих алмазов // IV Международный минералогический семинар «Теория, история, философия и практика минералогии». Сыктывкар, 17-20 мая 2006года. Тез. докл. – Сыктывкар: «Геопринт», 2006. – С.235-236.

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

Зедгенизов Д.А., Рогозин А.Л., Калинина В.В., Каги Х. Особенности минералогии кальциевых включений в сублитосферных алмазах // Геохимия. – 2016 (принята к печати).

Зинчук Н.Н., Савко А.Д., Шевырев Л.Т. Ранние этапы геологической истории алмаза // Збірник наукових праць. – Укр.ДГРІ. – №1. – 2013. – С.103-111.

Зубков В. С. Термодинамическое моделирование системы С – Н – N – O – S в P-T – условиях верхней мантии. – Иркутск: Изд-во Ирк. Ун-та, 2005. – 180с.

Кадик А. А. Восстановленные флюиды мантии: связь с химической дифференциацией планетарного вещества // Геохимия. – 2003. – №9. – С. 928-940.

Кадик А. А. Режим летучести кислорода в верхней мантии как отражение химической дифференциации планетарного вещества // Геохимия. – 2006. – №1. – С. 63-79.

Кадик А. А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. – М.: Наука, 1986. – 97 с.

Кадик А. А., Френкель М. Я. Декомпрессия пород коры и верхней мантии как механизм образования магм. – М.: Наука, 1982. – 120 с.

Каменецкий В.С., Шарыгин В.В., Каменецкая М.Б., Головин А. В. Хлоридно-карбонатные нодули в кимберлитах трубки Удачная: альтернативный взгляд на эволюцию кимберлитовых магм // Геохимия. – 2006. – №9. – С.1006 – 1012.

Каминский Ф.В. О генезисе алмазов в щелочно-базальтоидных и ультраосновных (не кимберлитовых) породах // Самородное минералообразование в магматическом процессе. – Якутск, 1981. – С. 137-141.

Карманова Н.Г., Карманов Н.С. Универсальная методика рентгенофлуоресцентного силикатного анализа горных пород на спектрометре FRL-9900XP // VII Всеросс. Конфер. по рентгеноспектральному анализу: Тез. Конфер. – Новосибирск, 19-23 сентября 2011.

Квасница В.Н. Мелкие алмазы. – Киев: Наук. Думка, 1985.

Кинни П. Д., Гриффин Б. Дж., Хеамен Л. М., Брахфогель Ф. Ф., Специус З. В. Определение U-Pb возрастов перовскитов из якутских кимберлитов ионно-ионным масс-спектрометрическим (SHRIMP) методом // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38. – №1. – С.91-99.

Кочержинский Ю.А., Кулик О.Г., Туркевич В.З., и др. Фазовые равновесия в системе железоуглерод при высоких давлениях // Сверхтвердые материалы. – 1992. – №6. – С.З-9. Кронрод В.А., Кусков О.Л. Состав в моделях химически дифференцированной луны // Электронный науч.-инф. журн. «Вестник Отделения наук о Земле РАН». – №1 (25). – 2007. http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/planet-5.pdf

Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. – Киев: Наук. думка, 1979. – 188 с.

Кухаренко А. А. Алмазы Урала. – М.: Госгеолтехиздат, 1955.

Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. – 1939. – Т.8. – №10. – С. 1519-1534.

Летников Ф.А. Об инверсии флюидного режима // Флюиды в магматических системах. – М.: Наука, 1982. – С.116-131.

Летников Ф.А., Жатнуев Н.С., Лашкевич В.В. Флюидный режим термоградиентных систем. Новосибирск: Наука, 1985. – 133 с.

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф. Состав и строение ядра Земли / ин-т геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. – Новосибирск: издательство СО РАН, 2016. – 304 с.

Литвин Ю.А. Щелочно-хлоридные компоненты в процессах роста алмаза в условиях мантии и высокобарного эксперимента// ДАН. – 2003. – Т.389. – №3. – С. 382-386.

Литвин Ю.А. Экспериментальные исследования физико-химических условий образования алмаза в мантийном веществе // Геология и геофизика, 2009. – Т.50. – №12. – С. 1530 – 1546.

Литвин Ю.А. Алдушин К.А., Жариков В. А. Синтез алмаза при 8.5-9.5 ГПа в системе К₂Ca(CO₃)₂-Na₂Ca(CO₃)₂-C, отвечающей составам флюидно-карбонатитовых включений в алмазах из кимберлитов // ДАН. – 1999. – Т. 367. – №4. – С.529-532.

Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А. Первые синтезы алмаза в сульфидуглеродных системах: роль сульфидов в генезисе алмаза // ДАН. – 2002. – Т.382. – №1. – С. 106-109. Литвин Ю.А., Джонс А. П., Берд А. Д., Диваев Ф. К., Жариков В. А. Кристаллизация алмаза и сингенетических минералов в расплавах алмазоносных карбонатитов Чагатая, Узбекистан (эксперимент при 7.0 ГПа) // ДАН. – 2001. – Т.381. – №4. – С.528-531.

Литвин Ю.А., Жариков В. А. Первичные флюидно-карбонатитовые включения в алмазе, моделируемые системой K₂O-Na₂O-CaO-MgO-FeO-CO₂, как среда алмазообразования в эксперименте при 7-9 ГПа // ДАН. – 1999. – Т. 367. – №3. – С.397-401.

Литвин Ю.А, Жариков В.А. Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5-7 ГПа и 1200-1570°С // ДАН. – 2000. – Т.372. – №6. – С.808-811.

Литвин В.Ю., Литвин Ю.А. Эффективность образования алмаза в расплавах К₂CO₃ с альбитом, форстеритом и кремнеземом (опыты при 8.5 ГПа) // ДАН. – 2008. – Т. 419. – №4. – С.537-542.

Литвин В.Ю., Литвин Ю.А., Кадик А.А. Исследование кристаллизации алмаза и графита в эклогит-карбонатитовых расплавах при 8.5 ГПа: роль силикатов в генезисе алмаза // ДАН. РАН. – 2008. – Т.419. – №5. – С.670-676.

Литвин Ю.А., Спивак А. В. Алмазиты: быстрый рост в контакте графита и карбонатных расплавов (опыты при 7.5-8.5 ГПа)// ДАН. – 2003. – Т.391. – №5. – С. 673-677.

Литвин Ю. А. Чудиновских Л. Т., Жариков В. А. Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7-11 ГПа // ДАН. – 1997. – Т. 355. – №5. – С.669-672.

Литвин Ю. А. Чудиновских Л. Т., Жариков В. А. Кристаллизация алмаза в системе Na₂Mg(CO₃)₂-K₂Mg(CO₃)₂-C при 8-10 ГПа //ДАН. – 1998а. – Т. 359. – №5. – С.668-670.

Литвин Ю. А. Чудиновских Л. Т., Жариков В. А. Рост алмаза на затравках в системе Na₂Mg(CO₃)₂-K₂Mg(CO₃)₂-C при 8-10 ГПа // ДАН. – 1998b. – Т. 359. – №6. – С.818-820.

Лурье М.А., Шмидт Ф.К. Конденсационные превращения эндогенного метана под воздействием серы – возможный путь генезиса нефти //Журн. Всесоюз. Хим. об-ва им Д.И. Менделеева, 2004. – Т. XLVIII. – №6. – С.135-147.

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.

Малиновский И. Ю., Ран Э. Н. Влияние изостатического давления на прочность материалов. Экспериментальные исследования по минералогии. – Новосибирск, 1978. – С. 117-137. Малоголовец В.Г. Примесный бор в монокристаллах синтетического алмаза // Тез. докл. Междунар.семинара «Сверхтвердые материалы». – Киев: ИСМ АН УССР, 1981. – Т.1. – С. 142.

Мартиросян Н.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э. Исследование реакции железа с карбонатом кальция при 6 ГПа и 1273—1873 К и их роль при восстановлении карбонатов в мантии Земли // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 9. – С. 1681-1692. Масайтис В.Л. Сотворены силами небесными // Природа, 1999. – №10. – С.79-88. Никольский Н.С. Роль флюидов в образовании графита, алмаза и когенита // Всесоюз. Совещание по геохимии углерода. – М.: Изд. ГЕОХИ АН СССР,1981. – С.190-193. Орлов Ю. Л. Морфология алмаза. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1984. – 264.с.

Осоргин Н. Ю. Хроматографический анализ газовой фазы в минералах (методика, аппаратура, метрология). – Новосибирск: Изд-во Ин-та ИгиГ СО АН СССР, 1990. – 32 с.

Осоргин Н.Ю., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д. Г. Изучение химического и молекулярного состава флюида системы С-О-Н в экспериментах при Р-Т параметрах синтеза алмаза//Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1995. – Т. 11. – С.74-80.

Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Овчинников Ю.И., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование взаимодействия расплава пентландита суглеродом при мантийных Р-Т параметрах: условия кристаллизации алмаза и графита // ДАН. – 2003. – Т.392. – №3. – С. 1-4. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю. М., Хохряков А.Ф., Соболев Н. В. Кристаллизация алмаза в системах CaCO₃ – C, MgCO₃ – C, и CaMg(CO₃)₂-C //ДАН. РАН. – 1998. – Т.363. – №2. – С. 230-233.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н. В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. – №12. – С. 1290 – 1303. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Пальянова Г. А., Борздов Ю. М., Соболев Н. В. Кристаллизация алмаза и графита в СОН-флюиде при Р-Т - параметрах природного алмазообразования // ДАН. – 2000. – Т.375. – №3. – С. 384-388.

Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю. М., и др., Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38. – №5. – С.882-906. Пепекин В. И. Синтез алмаза (обзор) // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – №9. – С. 52-55.

Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. – Л.: Недра, 1983.

Пирсон Д. Г., Келли С. П., Похиленко Н. П., Бойд Ф. Р. Определение возрастов флогопитов из южноафриканских и сибирских кимберлитов и их ксенолитов лазерным ⁴⁰Ar/³⁹Ar методом: Моделирование возраста извержения, дегазации расплава и состава мантийных флюидов // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38. – №1. – С. 100-111.

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

Портнов А.М. Флюидный диапиризм и генезис алмазов в кимберлитах // Бюлл. МОИП. Отд. Геол. – 1984. – Т. 59. – №6. – С. 42-49.

Похиленко Н. П., СоболевН.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 // ДАН. – 2001. – Т.380. – С. 374-379.

Рингвуд А. Е. Происхождение Земли и Луны. – М.: Недра, 1982. – 293 с.

Руденко А.П., Кулакова И.И. Образование кимберлитовых алмазов как химический синтез в открытой каталитической системе // Минералы углерода в эндогенных процессах. – Якутск, 1985. – Ч. Ш. – С. 13-16.

Рудник В. А., Соботович Э. В. Ранняя история Земли. – М.: Недра, 1984. – 349 с.

Рябчиков И. Д. Геохимическая эволюция мантии Земли. - М.: Наука, 1988. - 37 с.

Рябчиков И. Д. Механизмы алмазообразования: восстановление карбонатов или частичное окисление углеводородов? // ДАН. – 2009. – Т.428. – №6. – С. 797 – 800.

Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Окислительно-восстановительный потенциал мантийных магматических систем // Петрология. – 2010. – Т. 18. – №3. – С. 257-269.

Сарсадских Н. Н., Ровша В. С. Об условиях генезиса минералов-спутников алмаза в кимберлитах Якутии // Зап. ВМО. – 1960. – Ч. 89. – Сер. 2. – Вып. 4. – С. 392-399.

Симаков С. К. Образование и перекристаллизация алмазов в условиях верхней мантии // ДАН СССР. – 1988. – Т. 301. – №4. – С. 951-954.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Fe-FeS-NiS-Ni при 600°С // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37. – № 11. – С. 1327–1335.

Слодкевич В.В. Параморфозы графита по алмазу // Зап. ВМО. – 1982. – Ч.СХІ. – Вып. 1. – С.13-33.

Соболев В. С. Условия образования месторождения алмазов // Геология и геофизика. – 1960. – №1. – С. 7-22.

Соболев Е.В. Тверже алмаза. - Новосибирск: Наука. Сиб отделение, 1989. - 192 с.

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

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

Соболев Н. В., Ефимова Е. С. Вариации состава минеральных включений в алмазах как свидетельство сложности алмазообразования в верхней мантии // Проблемы петрологии магматических и метаморфических пород: Тез. докл. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1998. – С. 37.

Соболев Н. В., Ефимова Э. С., Логвинова А. М., Суходольская О. В. Солодова Ю. П. Распространенность и состав минеральных включений в крупных алмазах Якутии // ДАН. – 2001. – Т.376. – №3. – С. 382-386.

Соболев Н. В., Ефимова Э. С., Поспелова Л. Н. Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика. – 1981. – №12. – С. 25-29.

Сокол А. Г., Борздов Ю.М., Хохряков А. Ф., Пальянов Ю. Н., Соболев Н. В. Кристаллизация алмаза в силикатно-флюидных системах при Р=7.0 ГПа и Т=1700-1750°С // ДАН. – 1999. – Т.368. – №1. – С.99-102.

Сонин В.М. Взаимодействие дисперсного железа с дефектами структуры на гранях {111} синтетических кристаллов алмаза в атмосфере водорода // Неорган. материалы. – 2004. – Т. 40. – №1. – С. 25-27.

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 // ДАН. – 2014. – Т.454. – № 1. – С. 84-88.

Сонин В.М., Жимулев Е. И., Афанасьев В.П. Влияние поверхностной графитизации на морфологию кристаллов алмаза // Отеч. геология. – 1997b. – №10. – С. 33-37.

Сонин В.М., Жимулев Е. И., Афанасьев В.П., Чепуров А.И. Генетические аспекты морфологии алмазов // Геология руд. месторождений. – 2002а. – Т.44. – №4. – С. 291-300.

Сонин В.М., Жимулев Е. И., Томиленко А.А. и др. Хроматографическое изучение процесса травления алмазов в расплаве кимберлита в связи с их устойчивостью в природных условиях // Геология руд. месторождений. – 2004. – №3. – С. 212 – 221.

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 P–T-параметрах // Геохимия. – 1997а. – №4. – С. 451 – 455.

Сонин В.М., Жимулев Е. И., Федоров И. И., Томиленко А.А., Чепуров А.И. Травление кристаллов алмаза в «сухом» силикатном расплаве при высоких Р-Т параметрах // Геохимия . – 2001. – №3. – С. 305 – 312.

Сонин В.М., Жимулев Е. И., Чепуров А.И. Афанасьев В.П. Морфология кристаллов алмаза, протравленных в расплаве кимберлита при высоких Р-Т параметрах // Геология и разведка. – 2002b. – №1. – С. 60-69.

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. – 2006b. – № 6. – С. 568-570.

Сонин В.М., Сокол А.Г. Разработка метода ДТА на многопуансонном аппарате высокого давления. – Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. – Новосибирск, 1983. – С.78-82.

Сонин В.М., Федоров И. И., Похиленко Л. Н., Похиленко Н. П. Скорость окисления алмаза в зависимости от фугитивности кислорода // Геология руд. месторождений. – 2000. – Т.42. – №6. – С. 549 – 556.

Сонин В.М., Чепуров А. И. Взаимодействие алмаза с дисперсионными металлами группы железа в атмосфере водорода // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30. – №4. – С. 435-438.

Сонин В.М., Чепуров А.И., Афанасьев В.П.,Зинчук Н.Н. О происхождении дисковых скульптур на кристаллах алмаза // ДАН. – 1998. – Т.360. – №5. – С. 669-672.

Сонин В.М., Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Соболев Н.В. Поверхностная графитизация алмаза в расплаве К₂CO₃ при высоком давлении // ДАН. – 2013. – Т. 451. – № 5. – С.556-559.

Сонин В. М., Жимулев Е.И., Чепуров А. А. Морфология алмазов, поверхностно графитизированных при высоких Р-Т параметрах. – ЗРМО. – 2006а. – № 1. – С.112-117.

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.

Сонин В. М., Жимулев Е. И., Чепуров А. И., Федоров И. И. Об устойчивости алмаза в расплавах NaCl и NaF при высоком давлении // ДАН. – 2008. – Т.420. – №2. – С. 231-233.

Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Об устойчивости алмаза в силикатгалогенидных расплавах при высоком давлении // ДАН. – 2009. – Т. 425. – №4. – С.532-534.

Сонин В. М., Жимулев Е. И., Чепуров А. И., Афанасьев В. П., Похиленко Н.П. Растворение алмаза в хлоридном расплаве при высоком давлении в присутствии водного флюида // ДАН . – 2010. – Т.434. – №5. – С. 670-672.

Спивак А. В., Шилобреева С. Н., Картини П., Литвин Ю. А., Урусов В.С. Формирование алмаза в многокомпонентных карбонат-углеродных средах: граничные условия, кинетика, примесный азот // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – №8. –С.26-30.

Тейлор Л. А., Ли Я. Включения сульфидов в алмазах не являются моносульфидным твердым раствором // Геология и геофизика. – 2009. – №12. – С.1547-1559.

Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Шебанин А.П. Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // ДАН. – 2001. –Т. 378. – №6. – С. 802 – 805.

Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н. и др. Летучие компоненты в верхней мантии (по данным изучения флюидных включений) // Геология и геофизика. – 1997. –Т.38. – №1. – С. 276 – 285.

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

Федоров И.И., Багрянцев Д.Г., Чепуров А. А. и др. Экспериментальное изучение захвата летучих примесей алмазами при их кристаллизации // Геохимия. – 1998. – Т 36. – №4. – С. 416-421.

Федоров И. И., Чепуров А.И., Осоргин Н.Ю., Сокол А.Г., Петрушин Е. И. Моделирование компонентного состава флюида С-О-Н в равновесии с графитом и алмазом при высоких температурах и давлениях // Геология и геофизика . – 1992. – №4. – С. 72–79.

Фёдоров И.И., Чепуров А.А., Сонин В.М., Туркин А.И., Чепуров А.И. Влияние фугитивности кислорода на железистость силикатов в условиях верхней мантии // Геохимия. – 1999. – № 9. – С. 961-966.

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.

Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Логвинова А.М. Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // Геохимия. – 2008. – № 4. – С. 376-386.

Федоров И.И., Чепуров А.И., Чепуров А.А., Куроедов А. В. Оценка скорости «самоочищения» алмазов от металлических включений в мантии Земли в посткристаллизационный период // Геохимия. – 2005. – №12. – С. 1340-1344.

Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. Экспериментальное исследование физико-химических условий образования пентландита // Геология и геофизика. – 1993. – Т. 34. – № 27. – С. 84-92.

Харькив А. Д., Зинчук Н. Н., Зуев В. М. История алмаза. – М.: Недра, 1997. – 601с. Хисина Н.Р. Субсолидусные превращения твердых растворов породобразующих минералов. – М.: Наука, 1987. – 207 с.

Хохряков А. Ф. Растворение алмаза: экспериментальное исследование процессов и модель кристалломорфологической эволюции. Автореф. дис. ...д-ра геол.-минерал. наук: код науки 25.00.05 / Хохряков Александр Федорович. – Новосибирск: ОИГММ СО РАН, 2004. – 36 с.

Хохряков А. Ф., Борздов Ю.М., Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г. Рост алмаза из раствора в расплаве CaCO₃ // Зап. ВМО. – 2003. – №2. – С.87-95.

Чекалюк Э.Б. К проблеме синтеза нефти на больших глубинах // Журн. Всес. Хим. Об-ва им Д.И.Менделеева. – 1986. – Т.31. – №5. – С. 76-82.

Чепуров А.И. О роли сульфидного расплава в процессе природного алмазообразования // Геология и геофизика. – 1988. – №8. – С.119-124.

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 // Неорган. материалы. – 2008а. – Т. 44. – №4. – С. 443-447.

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.

Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Елисеев А.П., Сонин В.М., Федоров И.И. О генезисе малоазотных алмазов // Геохимия. – 2009b. – №5. – С.551-555.

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.

Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. О кристаллизации алмаза в металл-сульфидных расплавах // ДАН. – 2009а. – Т. 428. – № 1. – С.101-103.

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.

Чепуров А.И., Пальянов Ю. Н., Хохряков А.Ф. Морфологический ряд октаэдр-ромбододекаэдр кристаллов синтетического алмаза // Сверхтвердые материалы. – 1982. – № 4. – С. 6-8. Чепуров А.И., Сонин В.М. О кристаллизации углерода в силикатных и металл-силикатных системах при высоком давлении // Геология и геофизика. – 1987. – №10. – С. 78-82.

Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Томиленко А.А. Об образовании элементного углерода при разложении CaCO₃ в восстановительных условиях при высоких Р-Т параметрах // ДАН. – 2011. – Т. 441. – № 6. – С. 806 -809.

Чепуров А.И., Сонин В.М., Сокол А.Г. Экспериментальная методика изучения процесса кристаллизации алмаза. – Новосибирск: Изд. ИГиГ СОАН СССР, 1989. – 96 с.

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.

Чепуров А. И., Сонин В.М., Хохрякова И. П., Багрянцев Д. Г. Взаимодействие металлов в свободном состоянии с алмазом при высокотемпературном отжиге // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36. – №7. – С. 65-72.

Чепуров А.А., Сонин В.М., Чепуров А.И.. Влияние силикатов на рост синтетических кристаллов алмаза // Записки ВМО. – 2002. – Ч.СХХХІ. – № 1. – С. 107-110.

Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Жимулев Е.И. Способ обработки алмаза. – Патент № 2451774 Российской федерации. Приоритет от 02.12.2010. Опубл. 20.05.2012а.

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. – 2012b. – Т. 53. – № 3. – С.305-320.

Чепуров А. И., Томиленко А. А., Шебанин А. П. и др. Флюидные включения в природных алмазах из россыпей Якутии // ДАН. – 1994b. – Т. 336. – С. 662-665.

Чепуров А.И., Федоров И.И., Соболев Н.В. Взаимодействие алмаза и графита с сульфидными расплавами при высоком давлении // Тезисы докл. Всесоюз. конфер. «Самородное элементообразование в эндогенных процессах». – Якутск. – 1985а. – Ч. 3. – С.24-26.

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

Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальные исследования образования алмаза при высоких РТ- параметрах // Геол. и геофизика. – 1998. – Т. 39. – № 2. – С. 234-244.

Чепуров А.И., 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 6.03.1997. Опубл. 10.04.1999.

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. 10.02.2001а.

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. 10.12.2001b

Чепуров А. И., Федоров И. И., Сонин В. М., Логвинова А. М., Чепуров А. А., Температурные воздействия на сульфидные включения в алмазах // Геология и геофизика. – 2008b. – Т. 49. – № 10. – С. 978-983.

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 // ДАН. – 1994а. – Сер. геол. – Т.336. – №2. – С.238-240. Чепуров А.А., Федоров И.И., Чепуров А.И. Экспериментальное изучение кристаллизации алмаза в металл-силикатно-углеродных системах // Отеч. геол. – 2001. – №1. – С. 56-60. Чепуров А.И., Хохряков А.Ф., Сонин В.М. и др. О формах растворения кристаллов алмаза в силикатных расплавах при высоком давлении // ДАН. – 1985b. – Т.285. – №1. – С. 212-216. Чернов А.А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. – Т. 3. Образование кристаллов. – М.: Наука 1980. – С.7- 232.

Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю. Н. Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалиевых карбонат-силикатных системах с углеродом // Геология и геофизика. – 2002. – Т.43. – №10. – С.940-950.

Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рогозин А.Л. Мэйджоритовые гранаты в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы // ДАН . – 2010. – Т.432(6). – С. 811-814.

Шилобреева С.Н., Кадик А.А., Сенин В. Г. и др. Экспериментальное исследование растворимости углерода в кристаллах форстерита и базальтовом расплаве при давлении 25-50 кбар и температуре 1700-1800°С // Геохимия. – 1990. – №1. – С. 136-141.

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.

Шкодзинский В.С. Декомпрессионная модель образования алмаза в кимберлитовых магмах // Минералы углерода в эндогенных процессах. – Ч.Ш. – Якутск: Изд. ЯФ СО АН СССР, 1985. – С. 36-39.

Шкодзинский В.С. Происхождение кимберлитов и алмаза. – Якутск: Изд. ЯНЦ, 1995. – 168с.

Шушканова А.В., Литвин Ю.А. Образование поликристаллов алмаза в пирротин-углеродном расплаве (эксперимент при 6.7 ГПа) // ДАН. – 2005а. – Т. 409. – №3. – С.394-398.

Шушканова А.В., Литвин Ю.А. Фазовые отношения при плавлении алмазообразующих карбонат-силикат-сульфидных систем // Геология и геофизика . – 2005b. – Т.46 . – №12. – С. 1335-1344.

Шушканова А.В., Литвин Ю.А. Особенности образования алмаза в сульфидных пирротинуглеродных расплавах по данным экспериментов при 6.0-7.1 ГПа: приложение к природным условиям // Геохимия. – 2008. – №1. – С. 37-47.

Akaishi M. Effect of Na₂O and H₂O addition to SiO₂ on the synthesis of diamond from graphite // Proced. 3rd NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials) Inter.symp. on advanced materials (ISAM`96), Tsukuba, Ibacari, Japan. – 1996. – P. 75-80.

Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure // J. Cryst. Growth. – 1990a.– V.104. – P.578-581.

Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. High pressure synthesis of diamond in the systems of graphite-sulfate and graphite-hydroxide // Japanese J. Appl. Phys. – 1990b. – V. 29. – №7.– P.1172-1174.

Akaishi M., Kumar M.D.S., Kanda H., Yamaoka S. Formation process of diamond from supercritical $H_2O - CO_2$ fluid under high pressure and temperature conditions // Diamond relat. mater. – 2000. – V.9. – P.1945-1950.

Akaishi M., Kumar M.D.S., Kanda H., Yamaoka S. Reactions between carbon and reduced C – O – H fluid under diamond stable HP – HT condition // Diamond relat. mater. – 2001. – V.10. – P.2125-2130. Akaishi M., Yamaoka S. Crystallization of diamond from C-O-H fluids under high-pressure and high-temperature conditions // J. Cryst. Growth. – 2000. – N209. – P.999-1003.

Akaishi M, Yamaoka S., Ueda F., Ohashi T. Synthesis of polycrystalline diamond compact with magnesium carbonate and its physical properties // Diamond relat. mater. $-1996 . - N_{2}5. - P. 2-7.$

Anand M., Taylor L.A., Misra K.C., Carlson W.D., Sobolev N.V. Nature of diamonds in Yakutian eclogites: views from eclogite tomography and mineral inclusions in diamonds // Lithos. – 2004. – N $_{2}77. – P. 333-348.$

Anderson J.D., Lau E.L., Sjogren W.L., Schubert G., Moore W.B. Gravitational constraints on the internal structure of Ganymede // Nature . – 1996a. – № 384. – P.541-543.

Anderson J.D., Schubert G., Jacobson R.A., Lau E.L., Moore W.B., Sjogren W.L. Europa's differentiated internal structure: Inferences from four Galileo encounters // Science. – 1998. – №281. – P.2019-2022.

Anderson J.D., Sjogren W.L., Schubert G. Galileo gravity results and the internal structure of Io // Science . – 1996b. – №272. – P.709-712.

Anderson O.L., Isaak D.G. Another look at the core density deficit of Earth' outer core // Phys. of the Earth and Planet. Inter. – 2002. – V. 131. – P. 19-27.

Anderson W.W., Ahrens T.J. An equation of state for liquid iron and implications for Earth's core // J. Geophys. Res. . – 1994. – №99. – P. 4273-4284.

Arculus R.J., Delano J.W. Oxidation state of the upper mantle: present conditions, evolutions, and controls // Mantle Xenolits, P.H. Nixon (ed.). – Chichester, England: Wiley, 1987. – P. 119-124.

Arima M. Experimental study of growth and resorption of diamond in kimberlitic melts at high pressure and temperatures // Proceed. of the 3rd NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials (ISAM'96) . – 1996. – P. 223-228.

Arima M., Inoue M. High pressure experimental study on growth and resorption of diamond in kimberlite melt // Sixth Int. Kimberlite Conf.: Extended abstr. Novosibirsk : UIGGM SB RAS,1995. – P.8-10.

Arima M., Kozai Y. Diamond dissolution rates in kimberlitic melts at1300-1500°C in the graphite stability field // Europ. J. Miner. – 2008. – V.20. – P. 357-364.

Arima M., Nakayama K., Akaishi M., Yamaoka S., Kanda H. Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature experiments // Geology. – 1993. – V.21. – P. 968-970.

Artini C., Muolo M.L., Passerone A. Diamond-metal interfaces in cutting tools: a review // J. Mater. Sci. – 2012. –V.47. –P. 3252-3264.

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.

Bailey L.M., Helmstaedt H., Peterson R. C., Mandarino J.A., Letendre J.P. Microdiamonds and indicator minerals from a talc schist host, French Guiana // 7th International Kimberlite Conference, Cape Town,1998. Extended Abstracts. – P. 37-39.

Baker J. M. Do isolated interstitial nickel atoms occur in Diamond? A Re – examination of the EPR defects NIRIM – 1 and NIRIM – 2 // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V. 15. – P. 2929-2940.

Baker J., Bizzarro M., Witting N., Connelly J., Haack H. Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites // Nature. – 2005. – V. 436. – P. 1127-1131.

Ballhaus C. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle // Contrib. Mineral. and Petrol . – 1993. – V. 107. – P. 331-348.

Ballhaus C., Ellis D.J. Mobility of core melts duringEarth's accretion // Earth and Planetary Science Lett. – 1996. – V. 143. – P.137–145.

Balog P. S., Secco R. A. Equation of state of liquid Fe-10wt%S: Implications for the metallic cores of planetary bodies // J. geophys.res. – 2003. – V. 108. – P.2124. doi: 10.1029/2001JB001646

Banas A., Stachel T., Muehlenbachs K., McCandless T.E. Diamonds from the Buffalo Head Hills, Alberta: Formation in a non-conventional setting // Lithos . – 2007. – V.93. – P. 199-213.

Bayarjargal L., Shumilova T.G., Friedrich A., Winkler B. Diamond formation from $CaCO_3$ at high pressure and temperature // Europ. J. Miner. – 2010. – V. 22. – P. 29-34.

Benz W., Cameron G. W. Terrestrial effects of the giant impact // H. E. Newsom, J.H. Jones (Eds.) Origin of the Earth. – N.- Y .: Oxford University Press, 1990. – P. 61-67.

Bertka C.M., Fei Y. Implications of Mars Pathfinder data for the accretion history of the terrestrial planets // Science. – 1998a. – V. 281. – P.1838-1840.

Bertka C. M., Fei Y. Density profile of an SNC model Martian interior and the moment-of-inertia factor of Mars // Earth and Planet. Sci. Lett . – 1998b. – V.7. – P. 79-88.

Birch F. Density and composition of mantle and core// J. Geophys. Res . – 1964. – V.69. – P.4377-4388.

Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S. A., Terentiev S.A., Denisov V.N. The influence of crystallization temperature and boron concentration in growth environment on its distribution in growth sectors of type IIb diamond // Diamond relat. mater. -2007. - V.16. - P.800-804.

Boehler R. Fe-FeS eutectic temperatures to 620 kbar // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 1996. – V.96. – P.181-186.

Bogard D.D. K-Ar ages of meteorites: clues to parent-body thermal histories // Chem. Erde. – 2011. – V.71. –P. 207-226.

Bogard D.D., Garrison D.H. Ar-Ar and I-Xe ages and thermal histories of three unusual metal-rich meteorites // Geohim.Cosmochim. Acta . – 2009. – V. 73. – P. 6965-6983.

Borzdov Yu., Pal'yanov Y., Kupriyanov I., Gusev V., Khokhryakov A., Sokol A., Efremov A. HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe₃N-C system // Diamond relat. mater. -2002. - V.11. - P.1863-1870.

Bowen D.C., Ferraris R.D., Palmer C.E., Ward J.D. On the unusual characteristics of the diamonds from Letseng-la-Terae kimberlites, Lesotho // Lithos. – 2009. – V.112S. – P.767-774.

Boyd F.R., Finnerty A.A. Conditions of Origin of Natural Diamonds of Peridotite Affinity // J.

Geophys. Res. - 1980. - V. 85. - P. 6911-6918.

Boyd F. R., Gurney J. J. Diamonds and the African lithosphere // Science. – 1986. – V. 323. – P. 472-477. Boyd S. R., Pineaau F., Javoy M. Modelling the growth of natural diamonds // Chem. Geol. – 1994. – V.116. – №1-2. – P.29-42.

Bulanova G.P. Formation of diamond // J. Geochem. Explor. - 1995. - V. 53. - P.1-23.

Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G. Nucleation environment of diamonds from Yakutian kimberlites // Miner. Mag. – 1998, . – V. 62. – P. 409-419.

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.

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.

Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H. M., Wentorf R.H. Diamond-graphite equilibrium from growth and graphitization of diamond // J. Chem. Phys. – 1961. - V. 35. - N2. - P.383-391.

Buono A. S., Dasgupta R., Lee C-T. A., Walker D. Siderophile element partitioning between cohenite and liquid in the Fe-Ni-S-C system and implications for geochemistry of planetary cores and mantles // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2013. – V.120. –P. 239-250.

Buono A. S., Walker D. The Fe-rich liquidus in the Fe-FeS system from 1 bar to 10 GPa // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2011. – V.75. –P. 2072-2087.

Burgess R., Turner G., Laurenzi M., Harris J.W. 40 Ar/ 39 Ar laser probe dating of individual clinopyroxene inclusions in Premier eclogitic diamonds // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1989. – V.94. – P.22-28.

Burns R.C., Davies G.J. Growth of synthetic diamond // The properties of natural and synthetic diamond. – Academic press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1992. – P. 395-422.

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.

Cameron A.G.W. The origin of the Moon and the single impact hypothesis // Icarus . – 1997. – V. 126. – P.126-137.

Cameron A.G.W. Higher-resolution simulations of the giant impact // Origin of the Earth and Moon / Ed. by Canup R.M., Righter K. – Univ. Arizona Press, 2000. . – P.133-144.

Campbell A. J., Seagle C. T., Heinz D. L., Shen G., Prakapenka V. B. Partial melting in the iron-sulfur system at high pressure: A synchrotron X-ray diffraction study // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2007. – V.162. – P. 119-128.

Canales D.G., Norman D. The Akwatia diamond field, Ghana, West Africa: Source rock // Geological Society of America: Annual Meeting, Seattle, 2003. – Abstracts with Programs. – V.35. – P.230.

Canup R., Asphaug E. Origin of the Moon in a giant impact near the end of Earth's formation // Nature . – 2001. – V.412. – P. 708-712.

Capdevila R., Arndt N., Letendre J., and Sauvage J-F. Diamonds in volcaniclastic komatiite from French Guiana // Nature. – 1999. – V. 399. – P.456-458.

Cartigny P., Chinn I., Viljoen F., and Robinson D.N., Early Proterozoic ultrahigh pressure metamorphism: Evidence from microdiamonds // Science. – 2004. – V.304. – P.853-855.

Chabot N.L., Campbell A. J., McDonough W.F., Draper D. S., Agee C. B., Humayun M., Watson H.C., Cottrell E., Saslow S.A. The Fe-C system at 5 GPa and implications for Earth's core // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2008. – V.72. – P. 4146-4158.

Chaves M.L.S.C., Karfunkel J., Hoppe A., Hoover D.B. Diamonds from the Espinhaco Range (Minas Gerais, Brazil) and their redistribution through the geologic record // J. of South American Earth Sciences. -2001. - V.14. - P.277-289.

Chekaliuk E.B. Petroleum in the Earth's Upper Mantle. – Kiev: Naukova Dumka, 1967.

Chen B., Gao L., Leinenweber K., Wang Y., Sanehira T., Li J. In situ investigation of high-pressure melting behavior in the Fe-S system using synchrotron X-ray radiography // High Pressure Res. – September 2008b. – V. 28. – №3. – P.315-326.

Chen B., Li J., Hauck II S.A. Non-ideal liquidus curve in the Fe-S system and Mercury's snowing core // Geophys. res. lett. – 2008a. – V. 35. – L07201, doi:10.1029/2008GL033311

Chen J-Y., Jin L-J., Dong J-P, Zhehg H-F. In situ Raman spectroscopy study on dissociation of methane at high temperature and high pressures // Chinese Phys. Lett. – 2008. – V.25. – P.780-782. Chepurov A. A., Dereppe J. M., Fedorov I.I., Chepurov A. I. The change of Fe-Ni alloy inclusions in synthetic diamond crystals due to annealing // Diamond relat. mater. – 2000. – V. 9. – Iss.7. – P.1374-1379.

Chepurov A.I., Sonin V. M., Shamaev P. P., Yelisseyev A.P., Fedorov I.I. The action of iron particles at catalyzed hydrogenation of natural diamond // Diamond relat. mater. – 2002. – V. 11. – №8. – P. 1592-1596.

Chepurov A.I., Fedorov I.I., Sonin V.M., Tomilenko A.A. Experimental study of intake of gases

by diamonds during crystallization // J.Cryst. Growth. - 1999. - V. 198/199. - P. 963-967.

Chepurov A.I., Zhimulev E.I., Sonin V.M., Chepurov A.A. Growth of low-nitrogen diamonds in the system Fe-Co-S-C // DIAMOND-2009. 20th European Confer. on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides., 6-10 September 2009, Athens, Greece. – P1.1.06.

Chinn I., Kyser K., and Viljoen F. Microdiamonds from the Thirsty Lake (Akluilak) dykes, Northwest Territories, Canada // Cambridge Publications. – 2000. – V.5(2). – P.307-308.

Chipman J. Thermodynamics and phase-diagram of Fe-C system // Metall Trans. – 1972. – V.3(1). – P.55-64.

Chudinovskikh L., Boehler R. Eutectic melting in system Fe-S to 44 GPa // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2007. – V.257. – P. 97-103.

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

Clement B. M., Haggerty S., Harris J. Magnetic inclusions in diamonds // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2008. – V.267. – P. 333-340.

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.

Creighton S., Stachel T., Matveev S. et al. Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism // Contrib. Mineral. Petrol. – 2009. – V. 157. – P. 491-504.

Dampare S.B., Asiedu D.K., Banoeng-Yakubo B., Shibata T. Heavy mineral analysis of alluvial sediments from the Akwatia area of the Birim diamondiferous field, Ghaha // Okayama University Earth Sci. rep. – 2005. – V.12. – P. 7-14.

Daniels L.R.M., GurneyJ.J. Diamond inclusions from the Dokolowayo kimberlite, Swaziland // VIIth Int. Kimberlite Conf. Proceed., Red Roof Design, Cape Town, South Africa. – 1999. – V.1. – P. 134– 142.

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.

Dasgupta R., Hirsmann M.M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2010. – V. 298. – P. 1-13.

Dasgupta R., Walker D. Carbon solubility in core melts in a shallow magma ocean environment and distribution of carbon between the Earth's core and the mantle // Geochim. Cosmochim. Acta . -2008. -V.72. -P.4627-4641.

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.

Davies R.M., O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Diamonds from Wellington, NSW: insights into the origin of eastern Australian diamonds // Mineral. Mag. – 1999. – V.63. –P. 447-471.

De Stefano A., Lefebre N., and Kopylova M. Enigmatic diamonds in Archean cacl-alkalaine lamprophyres of Wawa, southern Ontario, Canada // Contrib. Mineral. Petrol. – 2006. – V. 151. – P. 158-173.

Deines P., Harris J.W. Sulfide inclusion chemistry and carbon isotopes of African diamonds // Geochim. Cosmochim.Acta. – 1995. – V. 59. – P. 3173-3188.

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.

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.

Durazzo A., Taylor L.A. Exsolution and textures in the mss-pentlandite system // Mineral. Deposita. – 1982. – V. 17. – P. 313-332.

Evans T., Qi, Z., Maguire J. The stage of nitrogen aggregation in diamond // J. Phys. C: Solid State Physics . – 1981. – V.14 (12) . – P.379-384.

Fedortchouk Y., Canil D., Semenets E. Mechanism of diamond oxidation and their bearing on the fluid composition in kimberlite magmas // Amer. Miner. – 2007. – V. 92. – P. 1200 -1212.

Fei Y., Bertka C., The Interior of Mars// Sci. - 2005. - V. 308. - P.1120-1121

Fei Y., Bertka C.M., Finger L. W. High-pressure iron-sulfur compound, Fe_3S_2 , and melting relations in the Fe-FeS system // Science. – 1997. – V. 275. – P.1621-1623.

Fei Y., Li J., Bertka C.M., Prewitt C.T. Structure type and bulk modulus of Fe₃S, a new iron-sulfur compound // Amer. miner. – 2000. – . V.85. – P. 1830-1833.

Fedorov I. I., Chepurov A.I., Osorgin N.Y., Socol A.G., Petrushin E.I. Modeling of component composition of graphite- and diamond-equilibrated C–O–H fluid at high temperatures and pressures. // Rus. Geol. and Geophys. – 1992. – V.33. – P. 61-67.

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.

Foley S.F. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time //J. Petrol. -2011. - V.52. - P.1363-1391.

Frost D.J., McCammon C.A. The redox state of Earth's mantle // Annu. Rev. Earth and Planet Sci. – 2008. – V. 36. – P. 389- 420.

Gaetani G.A., Grove T.L. Wetting of mantle olivine by sulfidemelt: Implications for Re/Os ratios in mantle peridotite and late-stage core formation // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1999. – V. 169. – P.147–163.

Garanin V.K., Posukhova T.V. Morphology and growth history of diamonds in Arkhangelsk kimberlit pipes // Sixth Int. Kimberlite Conf.: Extended abstr. Novosibirsk: UIGGM SB RAS, 1995. – P. 175-176.

Ghosh A., McSween H.Y. A thermal model for the differentiation of Asteroid 4 Vesta // Icarus . – 1998. – V.134. – P.187-206.

Glasby G.P. Abiogenic origin of hydrocarbons: an historical overview // Resource Geology. – 2006. – V.56. – P. 85-98.

Goethel P.J., Fuentes S., Yacaman M.Y. The tunneling action of group VIII metal particles in catalyzed graphite hydrogenation //J. of Catalysis. – 1988. – V.114. – P.46-52.

Greenwood R.C., Franchi I.A., Jambon A., Buchanan P.C. Widespread magma oceans on asteroid bodies in the early solar system // Nature . – 2005. – V.435. – P. 916-918. (doi:10.1038/nature03612)

Gunn S.C., Luth R.W. Carbonate reduction by Fe-S-O melts at high pressure and high temperature //Amer. Mineral. – 2006. – V.91. – P.1110-1116. doi: 10.2138/am.2006

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.

Hacker B.R., Calvert A., Zhang R.Y., Ernst W. G., Liou J.G. Ultrarapid exhumation of ultrahighpressure diamond-bearing metasedimentary rocks of the Kokchetav Massif Kazakhstan // Lithos . – 2003. – V.70. – P. 61-74. Haggerty S. E. Diamond genesis in multiply-constrained model // Nature. – 1986. – V. 320. – № 6057. – P. 34-38.

Haggerty S.E. A diamond trilogy: superplumes, supercontinents and supernovae // Science . – 1999, 6 august . – V. 285. – P.851-860.

Hall A.E., Smith C.B. Lamproite diamonds are they different // Kimberlite accurence and origin a basis for concepthal models in exploration // Perth.: Univ. of Western Australia, 1984. – P.167-212

Hall C. E. SHRIMP U-Pb depositional age for the lower Hardey Formation: evidence for diachronous deposition of the lower Fortescue Group in the southern Pibara region // Western Australia: J. of Australian Earth Sci. – 2005. – V.52. – P. 403-410.

Hansen D., Anderko K. Constitution of binary alloys // McGRA W-HILL Book Company, INC. New York, Toronto, London, 1958.

Hunt L., Stachel T., McCandless T.E., Armstrong J., Muelenbachs K. Diamonds and their mineral inclusions from the Renard kimberlites in Quebec // Lithos. – 2012. – V.142-143. – P. 267-284.

Harris J.W. Diamond geology // The properties of natural and synthetic diamond / Ed. by Field J.E. – L.:Academ. Press., 1992. – P.345-393.

Harris J.W., Gurney J.J. Inclusions in diamond // The properties of Diamond / Ed. by J.E. Field. – L.:Academ. Press., 1979. – P.554-591.

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.

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.

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.

Hayman P.C., Kopylova M. G., Kaminsky F.Y. Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil) // Contrib. Mineral. Petrol. – 2005. – V.149. –P.430-445.

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.

Hillgren V. J., Gessmann C.K., Li.J. An experimental perspective on the light element in Earth' core // Origin of the Earth and Moon / Ed. by Canup R.M., Righter K.– Tucson, AZ: University of Arizona Press, 2000. – P.245-264. Hirayama Y., Fujii T., Kurita K. The melting relation of the system, iron and carbon at high pressure and its bearing on the early stage of the Earth // Geophys. Res. Lett. – 1993. – V. 20. –P. 2095-2098. Holzheid A., Schmitz M.D., Grove T.L. Textural equilibria of iron sulphide liquids in partly molten

silicate aggregates and their relevance to core formation scenarios // J. of Geophys. Res. . -2000. - V.105. - P.13555-13567.

Hong S.M., Akaishi M., Yamaoka S., Nucleation of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature // J.Cryst. Growth. – 1999. – V.200. – P. 326-328.

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. – doi: 10.1038/378041a0.

Huang H., Hu X., Jing F., Cai L., Shen Q., Gong Z., Liu H. Melting bechavior of Fe-O-S at high pressure: A discussion on the melting depression induced by O and S // J. Geophys. res. -2010. - V. 115. -B05207, doi:10.1029/2009JB006514.

Hutcheon I. D., Hutchinson R. Evidence from the Semarkona ordinary chondrite for ²⁶Al heating of small planets // Nature . – 1989. – V.337. – P.238-241.

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.

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.

Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F. Genesis of microdiamonds from melt and associated multiphase inclusions in garnet of ultrahigh-pressure gneiss from Erzgebirge, Germany // Earth Planet. Sci. Lett. – 2001. – V. 188. – P. 9-15.

Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F., Liou J.G., Sobolev N.V., Shatsky V.S. Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond // Earth Planet. Sci. Lett. – 2005. – V. 231. – P. 295-306. Inorganic index to the powder diffraction file. – A.S.T.M. Easton (Md), 1971. – 1322p.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // Earth Planet. Sci. Lett. – 2001. –V.187. – P.323-332.

Jagoutz E., Shatsky V.S., Sobolev N. V. Sr-Nd-Pb isotopic study of ultra high P-T rocks from Kokchetav massif // EOS Transactions of the American Geophysical Union. – 1990. –V. 71. – P. 1707.

Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andrault D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A., Jaupart C. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models // Earth Planet. Sci. Lett. – 2010. – V. 293. – P. 259-268.

Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S. Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates // Contrib. Mineral. Petrol. – 2004. – V. 146. – P.566-576.

Jacobs J. A. The Earth`s inner core // Terra Nova. – 1997. – V.9. – № 3. – P.140-143.

Jakobsson S., Oskarsson N. Experimental determination of fluid compositions in the system C–H–O at high P and T and low fO₂ // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1990. – . V.54. – P. 335 -362. Jakubowski, T., Karczemska, A., Kozanecki, M. Diamond in ureilites // Meteorites. – 2011. – V. 0. – P. 3-8.

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)

Jia X., Hayakawa S., Li W., Gohshi Y., Wakatsuki M. Cobalt impurities in synthetic diamond // Diamond relat. mater. – 1999. – V.8. – P.1895-1899.

Kamada S., Ohtani E., Terasaki H., Sakai T., Miyahara M., Ohishi Y., Hirao N. Melting relationships in the Fe-Fe₃S system up to the core conditions // Earth and Planet. Sci. Lett. -2012. -V.359-360. -P.26-33.

Kamada S., Terasaki H., Ohtani E., Sakai T., Kikegawa T., Ohishi Y., Hirao N., Sata N., Kondo T. Phase relationships of Fe-FeS system in conditions up to the Earth's outer core // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2010. – V.294. – P. 94-100.

Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S. et al. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle // Geology. $-2004 \cdot -V. 32 - N \ge 10 - P.845-848$.

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

Kanda H., Ohsawa T., Fukunaga O., Sunagawa I. Effect of solvent metals upon the morphology of synthetic diamonds // J. Cryst.Growth. – 1989. –V. 94. – P.115-124.

Kanda H., Setaka N., Ohsawa T., Fukunaga O. Growth conditions for the dodecahedral form of synthetic diamonds // J. Cryst.Growth. – 1982. –V. 60. – P. 441-444.

Karato S.I., Murthy V.R. Core formation and chemical equilibrium in the Earth. Part I: Physical considerations // Physics of the Earth and Planet. Inter. – 1997. – V.100. – P.61-79.

Karup-Moller S., Makovicky E. The phase system Fe-Ni-S at 725°C // N. Jb. Mineral. Mh. – 1995. – V.1. – P.1-10.

Kavner A., Duffy T. S., Shen G. Phase stability and density of FeS at high pressure and temperatures: implications for the interior structure of Mars // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2001. – V.185. – P.25-33.

Kelly D.P., Vaughan D.J. Pyrrhotite-pentlandite ore textures: a mechanistic approach // Mineral. Mag. – 1983. – V. 47. – P.453-463.

Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite end diamond // J. Geophys. Res. – 1976. – V. 8. – №14. – P.2467-2470.

Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A. The evolution of multicomponent system at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen–carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum // Proceed. of the National Acad. of Sci. of the USA. -2002. - V.99. - P.10976 - 10981.

Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N. Influence of the fluid composition on diamond dissolution forms in carbonate melts // Am. Mineral. – 2010. – V. 95. – P.1508-1514.

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.

Khokhryakhov A.F., Pal'yanov Y.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Y.M., Sokol A.G. Effect of nitrogen impurity on the dislocation structure of large HPHT synthetic diamond crystals // J.Cryst. Growth. – 2014. – V.386. – P.162-167

Kiflawi I., Mayer A. E., Spear P. M. et al. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centers in diamond // Phil. Mag. B. – 1994. – $N_{2}6. – P.1141-1147.$

Kiviets G., Phillips D., Shee S. R., Vercoe S. C., Barton E.S., Smith C.B., Fourie L. F. ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of yimengite from the Turkey Well kimberlite // Australia: The oldest and the rarest: Extended Abstr. 7th int. Kimberlite Conf., Cape Town, 1998. – P. 432-433.

Kocherzhinskii Y.A., Kulik O. G., Turkevich V.Z. Phase equilibria in the Fe-Ni-C and Fe-Co-C systems under high temperatures and high pressures // H. Temp.-H. Press. – 1993. – V.25. – P. 113-116.

Kocherzhinski Y.A., KulikO. G., Equilibrium phase diagrams and manufacture of synthetic diamonds // Powder Metall. Met. Ceram. – 1996. – V.35. – P. 470-483. 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. – doi:10.1130/0091-7613(1997)025<0967:DFTPIS>2.3.CO;2

Kolesnikov A., Kutcherov V.G., Goncharov A.F. Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions // Nature GeoSci. – 26 July, 2009. – P.566-570.

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. – 2015. – V.236–237. – P.16–26.

Kozai Y., Arima M. Experimental study on diamond dissolution in kimberlitic and lamproitic melts at 1300-1420°C and 1 GPa with controlled oxygen partial pressure // Amer. Miner. – 2005. – V. 90. – P.1759-1766.

Kullerud G. Thermal stability of pentlandite // Can. Mineral. - 1963. - V. 7. - P.353-366.

Kumar M.D. S., Akaishi M., Yamaoka S. Formation of diamond from supercritical H_2O-CO_2 fluid at high pressure and high temperature // J.Cryst. Growth. – 2000. – V.213. – P.203-206.

Kumar M.D. S., Akaishi M., Yamaoka S. Effect of fluid concentration on the formation of diamond in the CO_2 -H₂O-graphite system under HP-HT conditions // J. Cryst. Growth. – 2001. – V.222. – P. 9-13. Kunihiro T., Rubin A.E., McKeegan K. D., Wasson J.T. Initial ²⁶Al/²⁷Al in carbonaceous-chondrite chondrules: too little ²⁶Al to melt asteroids // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2004. – V.68. – P.2947-2957.

Kupriyanov I.N., Palyanov Yu. N., Kalinin A.A., Sokol A.G., Khokhryakov A. F., Gusev V.A. The effect of HPHT treatment on the spectroscopic features of type IIb synthetic diamonds // Diamond Relat.Mater. – 2008. – V.17. – P. 1203-1206.

Kuskov O.L., Krondor V.A. Constitution of the Moon 5. Constraints on composition, density, temperature and radius of a core // Phys. of the Earth and Planet. Inter. – 1998. – №107. – P. 285-306.

Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A., Kenney J.F. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressures up to 5 GPa // Doklady phys. Chem. – 2002. – V.387. – P.328 – 330.

Kutcherov V.A., Kolesnikov A. Yu., Dyuzheva T.I., Kulikova L.F., Nikolaev N.N., Sazanova O.A., Braghkin V.V. Synthesis of complex hydrocarbon systems at temperatures and pressures corresponding to the Earth's upper mantle conditions // Doklady phys. Chem. – 2010. – V.433. – P.132–135. Lavrova L. D., Petchnikov V.A., Petrova M.A. et al. New genetic type of diamond deposite: geological peculiarities and origin // Sixth Int. Kimberlite Conf.: Extended abstr. Novosibirsk: UIGGM SB RAS, 1995. – P. 311-313.

Lefebvre N., Kopylova M., Kivi K. Archean calc-alkalaine lamprophyres of Wawa, Ontario, Canada: Unconventional diamondiferous volcaniclastic rocks // Precambrian Res. – 2005. – V.138. – P.57-87.

Leibske C., Schmickler B., Terasaki H., et al. Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa: Implications for magma ocean viscosities // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2005. – V.240. – P.589-604.

Li W., Kagi H., Wakatsuki M. A two-stage method for growing large single crystals of diamond with high quality // J. Cryst. Growth . – 1996. – V.160. – P. 78-86.

Li J., Fei Y., Mao H. K., Hirose K., Shieh S. R. Sulfur in the Earth's inner core // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2001. – V.193. – P.509-514.

Li. J. and Fey Y. Experimental constrains on core composition // Treatise on Geochemistry / Ed. by Holland H.D., Turekian K.K.– Oxford: Elsevier-Pergamon,2003. – V. 2 : The Mantle and Core. – P.521-546.

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 nicel powders at high pressure and high temperature conditions // J. Cryst. Growth. – 2012. – V.359. – P.49-54.

Liang Z.Z., Jia X., Zhu P.W., Ma H.A., Zang C. Y., Qing J.M., Guan Q.F. Effects of the additive NaN_3 -added in powder catalysts on the morphology and inclusions of diamonds synthesize under HPHT // Diamond relat. mater. – 2006. – V.15. – P.10-14.

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.

Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Yaxley G.M. Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle // Geology. – 2013. – V.41. – P.79-82.

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.

Liu W.Q., Ma H.A., Han Q.G., Hu M.H., Li R., Zeng M.F., Jia X. The character of FeMn-1# powder catalyst and its influence on the synthesis of diamond // J.Cryst. Growth. – 2009. – V.311. – P.3310-3313.

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.

Logvinova A. M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds; new insights on diamond formation // Europ. J. Miner. – 2008. – V.20. – P.317-331.

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.

Maas R., Kamenetsky M.B., Sobolev A.V. et al. Sr, Nd, and Pb isotope evidence for a mantle origin of alkali chlorides and carbonates in the Udachnaya kimberlite, Siberia // Geology. $-2005. - V. 33. - N_{2}7. - P.549-552.$

MacPherson G.J., Davis A.M., Zinner E.K. The distributin of ²⁶Al in the early solar system-a reappraisal // Meteorology. – 1995. – V.30. – P.365-386.

MacRae N.D., Armitage A.E., and Jones A.L. A diamondiferous lamprophyre dyke, Gybson Lake area, Nothwest Territories // Int. Geol. Rev. – 1995. – V. 37. – P.212-229.

Malinovsky I.Yu., Shurin Ya.I., Ran E.N. et al. A new type of the "Split sphere" apparatus (BARS) // Phase transformations at high pressure and temperatures: application and petrological problems. – Japan, Misasa, 1989. – P.12.

Martirosyan N. S., Litasov K.D., Shatskiy A. and Ohtani E. The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273–1873 K:Implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle // J. Mineral. Petrolog.Sci., J–STAGE Advance Publication, March 5, 2015.

Marx P.C. Pyrrotine and the origin of terrestrial diamonds // Mineral. Mag. - 1972. - V. 38. - P. 636-638.

Massonne H.-J. A new occurrence of microdiamonds in quartzofelds-pathic 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.

Matveev S., Ballhaus C., Fricke K., Truckenbrodt J., Ziegenbein D., Brey G., Girnis A. Synthesis of C–H–O fluid at high pressure // 6th Int. Kimberlite Conf.: Ext. Abstr. – Novosibirsk, July 30–Aug. 18, 1995.

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.

McDonough W.F. Compositional model for the earth's core // Treatise on Geochemistry / Ed. by Carlson R. W. – Elsevier, New York, 2003. – V. 2. – P. 547-568.

Meng Y., Newville M., Sutton S., Rakovan J., Mao H-K. Fe and Ni impurities in synthetic diamond // Am. mineral. – 2003. – V.88. – P.1555-1559.

Merk R., Breuer D., Spohn T. Numerical modeling of ²⁶Al-induced radioactive melting of asteroids considering accretion // Icarus. – 2002. – V. 159. – P.183-191.

Meyer H.O.A. Inclusions in diamond // Mantle xenoliths. – New York: John Wiley&Sons, 1987. – P. 501-533.

Meyer H.O.A., McCallum M.E. Diamond and their sources in the Venezuelan portion of the Guyana shield //Economic Geology. - 1993. - V.88. - P. 989-998.

Minarik W.G., Ryerson F.J., Watson E.B. Textural entrapment of core-forming melts // Science. – 1996. – V.272. – P.530–533.

Mirwald P. W., Massonne H.-J. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600 and 1600 0 C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO₂ component on low quartz-coesite transition // J.Geophys. Res. - 1980. - V. 85. - N_{2} B 12. - P.6983-6990.

Moore A.E. Type II diamonds: Flamboyant Megacrysts? // South Afr. J. Geol. – 2009. – V. 112. – P. 23-38.

Moore H. O., Gurney J.J. Mineral inclusions in diamonds from the Monastery kimberlite, South Africa $//4^{th}$ Int. Kimberlite Conf.: Extended abstr. – Perth, 1986. – P.406-409.

Moore R.O., Gurney J.J. Pyroxene solid-solution in garnets included in diamond // Nature . – 1985. – V.318. –P. 553-555.

Moore R., Gurney J. Mineral inclusions in diamond from the Monastery kimberlite, South Africa // Kimberlites and related rocks. – 1989. –V.2. –P. 1029-1041

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.

Morard G., Andrault D., Guignot N., Sanloup C., Mezouar M., Petitgirard S., Fiquet G. In sito determination of Fe-Fe₃S phase diagram and liquid structural properties up to 65 GPa // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2008. – V. 272. – P. 620-626.

Morard G., Andrault D., Guignot N., Siebert J., Garbarino G., Antonangeli D. Melting of Fe-Ni-Si and Fe-Ni-S alloys at megabar pressures: implications for the core-mantle boundary temperature // Phys. Chem. Miner. – 2011. – V. 38. – P.767-776. – doi 10.1007/s00269-011-0449-9.

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.

Naka S., Tsuzuki A., Hirano S. Diamond formation and behaviour of carbides in several 3d-transition metal-graphite systems // J.mater.sci. – 1984. – V.19. – P.259-262.

Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K. «Carbon in the core» revisited // Phys. Earth and Planet. inter. – 2009. – V.174. – P.202-211.

Naldrett A.J., Craig J.R., Kullerud G. The central portion of the Fe-Ni-S system and its bearing on pentladite exsolution in iron-nikel sulfide ores // Econ. Geol. – 1967. –V.62. –P.826-847.

Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. Mantle-derived fluids in diamond microinclusions // Nature. - 1988. - V.335. - P.784-789.

Navon O. Diamond formation in the mantle // Proceed.VIIth 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.584-604.

Nishida K., Kono Y., Terasaki H., Takahashi S., Ishii M., Shimoyama Y., Higo Y., Funakoshi K., Irifune T., Ohtani E. Sound velocity measurements in liquid Fe-S at high pressure: Implications for Earth's and lunar cores // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2013. – V.362. – P.182-186.

NIST/EPA/NIH (2008) Mass Spectral Library (NIST 08) and NIST Mass Spectral Search Program (Version 2.0f), (ed.Stein SE), Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology.

Norman M.D., Borg L.E., Nyquist L.E, Bogard D.D. Chronology, geochemistry, and petrology of a ferroan noritic anorthosite clast from Descartes breccia 67215: clues to the age, origin, structure, and impact history of the lunar crust // Meteorit. Planet. Sci. – 2003. – V.38. – P. 645-661.

Novikov N.V., Nachalna T.A., Ivakhnenko S.A., Zanevsky O.A., Belousov I.S., Malogolovets V.G., Podzyarei G.A., Romanko L. A. Properties of semiconducting diamonds grown by the temperature-gradient method // Diamond relat. mater. – 2003. – V.12. – P.1990-1994.

Nyquist L., Bogard D., Yamaguchi A., Shin C-Y., Karouji Y., Ebihara M., Reese Y., Garrison D., McKay G., Takeda H. Feldspathic clasts in Yamato-86032: remnants of the lunar crust with implications for its formation and impact history // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2006. – V.70. – 5990-6015.

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.

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.

Pal'yanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation // Proceed. National Academy of Sci.USA (PNAS). – 2013. – P.110.- 51.- 20408-20413.- ISSN 0027-8424.

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.

Pal'yanov Yu., Borzdov Yu., Kupriyanov I., Gusev V., Khokhryakov A., Sokol A. High-pressure synthesis and characterization of diamond from a sulfur-carbon system // Diamond relat. mater . – 2001. – V.10. – P.2145-2152.

Pal'yanov Yu.N., Borzdov Yu. M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I. N., Sobolev N. V. Sulfide melts
– graphite interaction at HPHT conditions: Implications for diamond genesis // Earth Planet. Sci. Lett.
– 2006. – V. 250. – P. 269-280.

Pal'yanov Yu.N., BorzdovYu.M., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Pal'yanova G.A., Kupriyanov I. N. Reducing role of sulfides and diamond formation in the Eath's mantle // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2007. – V.260. – P.242-256.

Pal`yanov Yu.N., SokolA.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Shatsky A.F., Sobolev N.V. The diamond growth from Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 and Cs_2CO_3 solvent-catalysts at P=7 GPa and T=1700-1750°C // Diamond relat. mater . – 1999. – V.8. – P.1118-1124.

Pal`yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. Fluid-bearing alkalaine carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth`s mantle: an experimental study // Lithos. – 2002a. – V.60. – P.145-159.

Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // Am. Mineral. – 2002b. – V.87. – P.1009-1013.

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.

Patel A. R., Ramanathan S. Dislocation energy and etch pits orientation on diamond octahedral faces // Physica. – 1964. – V. 30. – № 11. – P. 2003- 2004.

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. VIIth 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.

Pearson D.G., Snyder G. A., Shirey S.B., Taylor L.A., Carlson R.W., Sobolev N.V. Archean Re-Os age for Siberian eclogites and constraints on Archean tectonics // Nature. – 1995. – V.374. – P. 711-713.

Pereira R. N., Gehlhoff W., Neves A.J., et al. The effect of HPHT annealing on paramagnetic defects in Diamond // J. Phys.: Condens. Mater. – 2003. – V.15. – P. 2941-2949.

Phillips D., Onstott T.C., Harris J.W. ⁴⁰Ar/³⁹Ar laser-probe dating of diamond inclusions from the Premier kimberlite // Nature . – 1989. – V.340. – P.460-462.

Pidgeon R.T., Smith C.B., Fanning C.M. Kimberlite and lamproite emplacement ages in Western Australia // Proceed. Fourth Int.Kimberlite Conf. «Kimberlites and related rocks: Their composition, occurrence, origin and emplacement» / Ed. by Ross J. – Perth, Australia, Geological Society of Australia, Special Publication 14. – 1989. – V.1. – P.369-381.

Poirier J.-P. Light elements in the Earth's outer core: a critical review // Phys. Earth and Planet. Inter. – 1994. – V. 85. – P. 319-337.

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.

Popovici G., Wilson R. G., Sung T. et. al. Diffusion of boron, lithium, hydrogen, and nitrogen in tipe IIa natural diamond // J. Appl. Phys. - 1995. - V. 77. - P. 5103 - 5106.

Prinz Z.M., Manson V., Hlava P.Z., Keil K. Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages // Phys. Chem. Earth. – 1975. – V.9. – P.797-815.

Ramajani N., Prewitt C.T. Thermal expansion of the pentlandite structure // Am. Mineral. – 1975. – V. 60. – P. 39-48.

Reid J.E., Suzuki A., Funakoshi K. et. al. The viscosity of CaMgSi₂O₆ liquid at pressures up to 13 GPa // Phys. Earth and Planet. Inter. – 2003. – V.39. – P.45-54.

Richardson S. H., Gurney J.J., Erlank A.J., and Harris J.W. Origin of diamond in old enriched mantle // Nature. - 1984. - V.310. - P. 198-202.

Richardson S.H. Latter-day origin of diamonds of eclogitic paragenesis // Nature. – 1986. – V.322. – № 6080. – P.623-626.

Richardson S. H., Erlank A. J., Harris J.W., and Hart S. R. Eclogitic diamonds of Proterozoic age from Cretaceous kimberlites // Nature. - 1990. - V.346. - P. 54-56.

Richardson S. H., Harris J. W., Gurney J.J. Three generations of diamonds from old continental mantle // Nature. - 1993. - V.366. - P. 256-258.

Richardson S. H., Harris J. W. Antiquity of peridotitic diamonds from the Siberian craton // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1997. – V. 151. – P.271-277.

Richardson S. H., Chinn I.L., Harris J.W., Age and origin of eclogitic diamonds from the Jwaneng kimberlite, Botswana / Ed. by Gurney J.J., Gurney J.L., Pascoe M.D., and Richardson S.H. // Proceed. VIIth Int. Kimberlite Conf. – 1999. – V.2, P.H. Nixon Volume: Cape Town. – P. 709-713.

Richardson S. H., Shirey S.B., Harris J.W. Episodic diamond genesis at Jwaneng, Botswana, and implication for Kaapvaal craton evolution // Lithos. – 2004. – V. 77. – P. 143-154.

Richardson S.H., Shirey S.B., Harris J.W., Carlson R.W. Archean subduction recorded by Re-Os isotopes in eclogitic sulfide inclusions in Kimberley diamonds // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2001. – V.191. – P.257-266.

Richardson S. H., Shirey S.B. Continental mantle signature of Bushveld magmas and coeval diamonds // Nature. – 2008. – V. 453. – P. 910-913.

Richardson S. H., Poml P.F., Shirey S.B., Harris J. W., Age and origin of peridotitic diamonds from Venetia, Limpopo Belt, Kaapvaal-Zimbabwe craton // Lithos. – 2009. – V.112. – P.785-792.

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.

Rohrbach A., Ballhaus C., Gola-Schindler U., et al. Metal saturation in the upper mantle // Nature. – 2007. – V. 449. – P. 456 – 458.

Rohrbach, A., Schmidt, M.W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // Nature. - 2011. - V.472. - P. 209-212.

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.

Rooney M. – L. T. Growth in boron-doped synthetic diamonds.//J. of Crystal Growth. – 1992. – V. 116. – P. 15-21.

Rose L.A., Brenan J.M. Wetting properties of Fe–Ni–Co–Cu–O–S melts against olivine: Implications for sulfide melt mobility // Economic Geology and Bulletin of the Society of Economics Geologists. – 2001. – V.96. – P. 145-157.

Rubie D.C., Melosh H.J., Reid J. E., Liebske C., Righter K. Mechanisms of metal-silicate equilibration in the terrestrial magma ocean // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2003. – V. 205. – P. 239-255.

Rubie D.C., Nimmo F., Melosh H. J. Formation of Earth's Core // Treatise on Geophysics / D.J. Stevenson, Ed. – Elsevier, Amsterdam, 2007. – V. 9: Evolution of the Earth. – P. 51-90.

Rubie D.C., Nimmo F., Melosh H.J. Formation of the Earth's core / Stevenson, D. (Ed.) // Treatise on Geophysics. – V. 9-Evolution of the Earth. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – P. 51-90.

Rushmer T., Minarik W.G., Taylor G.J. Physical processes of core formation // Origin of the Earth and Moon / Ed. by Canup R.M. and Righter K. – Tucson, AZ:University of Arizona Press,2000. – P.227-244.

Safonov O.G. Perchuk L.L., Litvin Yu. A. Melting relations in the chloride–carbonate–silicate systems at high-pressure and the model for formation of alkali diamond–forming liquids in the upper mantle // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2007. – V.253. – P.112–128.

Sage R. P. The "Sandor" diamond occurrence, Michipicoten greenstone belt, Wawa, Ontario: A preliminary study // Ontario Geological Survey, Open File Report 6016. – 2000. – 49 p.

Sato K., Akaishi M., Yamaoka S. Spontaneous nucleation of diamond in the system MgCO3–CaCO3– C at 7.7 GPa // Diamond relat. mater. – 1999. – V.8. – P.1900-1905.

Sato K.., Katsura T. Sulfur: a new solvent-catalyst for diamond synthesis under high-pressure and high-temperature conditions //J.Cryst. Growth. – 2001. – V.223. – P.189-194.

Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Bostwana // Geochim. Cosmohim. Acta. – 1994. – V.58. – №2. – P. 761-771.

Scott H.P., Hemley R.J., Mao H., Herschbach D.R., Fried L.E., Howard W.M., Bastea S. Generation of methane in the Earth's mantle: in situ high pressure – temperature measurements of carbonate reduction // Proceed. Nat. Acad. Sci. of the USA. – 2004. – V.101. – P.1423-1426.

Scott-Smith B. H., Skinner E.M.W. Diamondiferous lamproites // J. Geology. - 1984. - V. 92. - P. 433-438.

Seagle C. T., Campbell A. J., Heinz D. L., Shen G., Prakapenka V.B. Thermal equation of state of Fe_3S and implications for sulfur in Earth's core // J. geophys. res. – 2006. – V. 111. – B06209, doi:10.1029/2005JB004091,

Sellschop J.P.F., Madiba C.C.P., Annegarn H.J., Shongwe S. Volatile light elements in diamond // Diamond Research. Industrial Diamond Information Bureau, London, United Kingdom, 1979. – P. 24-30

Sephton V.A., Hazen R.V. On the origin of deep hydrocarbons // Rev. Mineral. Geochem. – 2013. – V.75. – P. 449-465.

Shannon M.C., Agee C.B. High pressure constraints onpercolative core formation // Geophys. Res. Lett. - 1996. - V. 23. - P. 2717-2720.

Shannon M.C., Agee C.B. Percolation of core melts atlower mantle conditions // Science. – 1998. – V. 280. – P. 1059-1061.

Sharker J., Singh B.P., Srivastava S. K. Volume-temperature relationship for iron at 330 GPa and the Earth's core density deficit // Phys. Earth Planet. Inte. – 2004. – V. 147. – P. 333-341.

Sharkov E. V., Bogatikov O. A. Do Terrestrial planets evolve according to the same scenario? Geological and petrological evidence // Petrology. – 2009. – V.17. – №7. – P.629-652.

Sharma A., Cody G.D., Hemley R.J. In situ diamond-anvil cell observations of methanogenesis at high pressures and temperatures // Energy and Fuels. – 2009. – V.23. – P.5571-5579.

Sharp W.E. Pyrrhotite: a common inclusion in the South African diamonds // Nature. – 1966. – V.211. – № 5047. – P.402-403.

Shee S.R., Vercoe S.C., Wyatt B.A., Hwang P.H., Campbell A.N.,vColgan E.A. Discovery and geology of Nabberru kimberlite province, Western Australia / Ed. by Gurney J.J., Gurney J.L., Pascoe M. D., and Richardson S.H. // Proceed. VIIth Int. Kimberlite Conf., Cape Town. – 1999. – V.2. – P. 764-787.

Shewman R.W., Clark L.A. Pentlandite phase relations in the Fe-Ni-S system and notes on the monosulfide solid solution // Can.J. Earth Sci. -1970. - V.7. - P.67-85.

Shigley J.E., Fritsch E., Reinitz L., Moses T.M. A chart for the separation of natural and synthetic diamonds // Gems Gemol. – 1995. – №4. – P. 256-264

Shimizu N., Sobolev. N. V. Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe // Nature. – 1995. – V. 375. – № 6530. – P.394-397.

Shirey S. B., Richardson S. H., Harris J. W. Age, paragenesis and composition of diamonds and evolution of the Precambrian mantle lithosphere of southern Africa // South Afr. J. Geol. – 2004. – V. 107. – P.91-106.

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.

Shterenberg L.E., Slesarev V.N., Korsunskaya I.A., Kamenetskaya D.S. The experimental study of the interaction between the melt, carbides and diamond in the iron-carbon system at high pressures // High Temp. – High Press. – $1975. - N_{2}7. - P. 517-522.$

Shushkanova A.V., Litvin Yu.A. Diamond nucleation and growth in sulfide-carbon melts: an experimental study at 6.0-7.1 GPa // Eur. J. Mineral. – 2008. – V. 20. – P. 349-355.

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.

Smith C. B., Gurney J.J., Harris J.W., Otter M.B., Robinson D.N., Kirkley M.B., Jagoutz E. Neodymium and strontium isotope systematics of eclogite and websterite paragenesis inclusions from single diamonds // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1991. – v. 55. – p. 2579-2590.

Smith C. P., Bosshart G. Synthetic blues hit the market // Rapaport Diamond Rep. – 1999, June. – hptt://www.lucentdiamonds.com.

Snyder G. A., Taylor L. A., Beard B. L., Halliday A. N., Sobolev N. V., Simakov S. K. The Diamond-Bearing Mir Eclogites, Yakutia: Nd and Sr Isotopic Evidence for a Possible Early to Mid-Proterozoic Depleted Mantle Source with Arc Affinity // Proc. VII Int. Kimberlites Conf., Cape Town, South Africa, April, 11-17, 1998. – Goodwood, South Africa: National Book Print, 1999. – V. 2. – P.808-815.

Sobolev N. V., Kaminsky F.V., Griffin W. L. et. al. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // Lithos. – 1997. – v.39. – P.135-157.

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.

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.

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.

Sohl F., Spohn T. The interior structure of Mars: Implications from SNC meteorites // J. Geophys. Res. - 1997. - v.102. - p.1613-1635.

Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Pal'yanov Yu.N., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. An experimental demonstration of formation in the dolomite-carbon and dolomite-fluid-carbon systems // Eur. J. Mineral. – 2001b. – v.13. – №5. – P. 893-900.

Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N. Diamond formation in MgO - SiO₂ - H₂O - C system at 7.5 GPa and 1600°C / X Int. symp. on experim. mineral., petrol. and geochem.: Extended abstr. // Lithos . - 2004. - V. 73. - P.104.

Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M. Diamond and graphite crystallization from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions // Diamond relat. mater. – 2001a. – V.10. –P. 2131-2136.

Solovjeva L.V., Egorov K.N., Dneprovskaya L. M., et al. The role of $\int o_2$ regime in evolution of mantle metasomatism and diamond formation // Sixth Int. Kimberlite Conf.: Extended abstr. – Novosibirsk: UIGGM SB RAS, 1995. – P. 566-568.

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.

Sonin V.M., Chepurov A.I., Fedorov I.I. The action of iron particles at catalyzed hydrogenation of $\{100\}$ and $\{110\}$ faces of synthetic diamond // Diamond Relat. Mater. - 2003. - V. 12. - $N_{2}9.$ - P. 1559-1562.

Spivak A.V., Litvin Y.A., Shushkanova A. V., Litvin V.Y., Shiryaev A.A. Diamond formation in carbonate-silicate-sulfide-carbon melts: Raman- and IR-microspectroscopy // Eur. J. Mineral. – 2008.
V. 20. – P. 341–347.

Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. Inclusions in sublithospheric diamonds: Glimpses of Deep Earh // Elements. – 2005. – V.1. – P.73-78.

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. – 1997a. – V.127. – P.336-352.

Stachel T., Harris J.W., Diamond precipitation and mantle metasomatism – evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana // Contrib. Mineral. and Petrol. – 1997b. – V. 129 (2-3). – P. 143-154.

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.

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.

Stagno V., Frost D.J. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages // Earth and Planet. Sci Lett. -2010. - V. 300. - P. 72- 84.

Stevenson D. J. Fluid dynamics of core formation // H.E. Newsom, J.H. Drake (Eds.), Origin of the Earth. – Oxford University Press, New York, 1990. – P.231-249.

Stewart A.J., Schmidt M.W., van Westrenen W., Liebske C., Mars: a new core-crystallization regime // Science . – 2007. – v. 316. – p. 1323-1325.

Stixrude L., Wasserman E., Cohen R.E. Composition and temperature of Earth's inner core // J.

Geophys. Res. - 1997. - V. 102. - P.4729-4739.

Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of diamond from graphite // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 46. – №9. – P.3668-3676.

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.

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.

Sugaki A., Kitakaze A. High form of pentlandite and its thermal stability // Am. Mineral. – 1998. – V. 83. – № 1-2. – P. 133-140.

Sugano T., Ohashi N., Tsurumi T., Fukunaga O. Pressure and temperature region of diamond formation in systems graphite and Fe containing alloy // Diamond relat. mater. – 1996. – V.5. – P. 29-33.

Suito K., Namba J., Horikawa T., et. al. Название // Amer. Miner. – 2001. – V. 86. – Р. 997-1002.

Sumiya H., Satoh S. High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal // Diamond relat. mater . – 1996. – V.5. – P.1359-1365.

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.

Sumiya H., Toda N., Satoh S. Growth rate of high-quality large diamond crystals // J.Cryst. Growth . – 2002. – V.237-239. – P.1281-1285.

Sun L., Akaishi M., Yamaoka S. Formation of diamond in the system of Ag_2CO_3 and graphite at high pressure and high temperatures // J.Cryst. Growth . – 2000. – V.213. – P. 411-414.

Sunagawa I. Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions // J. Cryst. Growth. – 1990. – V. 99. – P. 1156-1161.

Synthetic Superhard Materials. V.1. Synthesis of Superhard Materials/Ed. Novikov N.N. . – Kiev: Nauk. Dumka, 1968.

Takafuji N., Hirose K., Ono S., Xu F., Mitome M. and Bando Y. Segregation of core melts by permeable flow in the lower mantle // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2004. – V.224. – P. 249–257.

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.

Tappert R., Stachel T., Harris J.W., Shimizu N., Brey G. Mineral inclusions in diamonds from the Panda kimberlite, Slave Province, Canada // Eur. J. Mineral. – 2005. – V.17. –P.423-440.

Taylor S.R., Norman S.R. Accretion of differentiated planetesimals to the Earth // Newsom H.E., Jones J.H. (Eds.) Origen of the Earth, Oxford University Press, New York, 1990. – P.29-44.

Taylor S. R., Pieters C. M., MacPherson G. J. Earth-Moon System, Planetary Science, and Lessons Learned // Rev. Mineral.Geochem. – 2006. – V. 60. – P. 657-704.

Taylor W.R., Foley S.F. Improved oxygen-buffering techniques for C - H - O fluid-saturated experiments at high pressure // J. Geophys. Res. – 1989. – V.94. – P. 4146-4158.

Terasaki H., Frost D.J., Rubie D.C. and Langenhorst F. The effect of oxygen and sulphur on the dihedral angle between Fe–O–S melt and silicate minerals at high pressure: Implications for Martian core formation // Earth and Planet. Sci. Lett . – 2005. – V.232. – P. 379–392.

(doi:10.1016/j.epsl.2005.01.030).

Terasaki H., Frost D.J., Rubie D.C., Langenhorst F. The interconnectivity of Fe–O–S liquid in polycrystalline silicate perovskite at lower mantle conditions // Phys. Earth and Planet. Inter. – 2007.
V. 161. – P. 170- 176.

Terasaki H., Frost D.J., Rubie D.C., Langenhorst F. Percolative core formation in planetesimals // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2008. – V. 273. – P. 132-137.

Thomassot E., Cartighy P., Harris J.W., Lorand J.P., Rollion-Bard C., Chaussidon M. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (¹³C, ¹⁵N, ³³S, ³⁴S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana) // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2009. – V.282. – P. 79-90.

Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Pal`yanov Y.N., et al. Hydrocarbon inclusions in synthetic diamonds // Eur. J. Mineral. – 1998. –. V.10. – P.1135-1141.

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-ironserpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C // High Temperatures-High Pressures. – 2015. – V. 44. – P. 451-465.

Tomita A., Tamai Y. Optical microscopic study on the catalytic hydrogenation of graphite // J.Phys. Chem. - 1974. - V. 78. - P. 2254 - 2258.

Tomlinson E.L., Howell D., Jones A.P., Frost D.J. Characteristics of HPHT diamond grown at sublithosphere conditions (10-20 GPa) // Diamond and relat. mater. – 2011. – V.20. – P. 11-17. Tonks W. B., Melosh H. J. Magma ocean formation due to giant impacts // J. Geophys. Res. - 1998. - V.98. - P. 5319-5333.

Tsuno K., Dasgupta R., Fe-Ni-Cu-C-S phase relations at high pressures and temperatures – the role of sulfur in carbon storage and diamond stability at mid- to deep-upper mantle // Earth and Planet.Sci.lett. – 2015. – V.412. – P.132-142.

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.

Tsymbulov L.B., Tsemekhman L.Sh. Solubility of carbon in sulfide melts of the system Fe-Ni-S // Rus. J. Appl.Chem. – 2001. – V. 74. – P. 925-929.

Turkevich Z.V., Kulik O.G. High pressure influence on the phase diagram construction of 3-d transition metals with carbon systems // High Press.Res. – 1995. – V.14. – P.175-180.

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.

Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism // Sci. - 1995. - V. 268. - P.858-861.

Urakawa S., Someya K., Terasaki H., Katsura T., Yokoshi S., Funakoshi K. Utsumi W., Katayama Y., Sueda Y., Irifune T. Phase relationships and equations of state for the internal structure of Mars // Phys. Earth and Planet. Inter. – 2004. – V. 143-144. – P. 469-479.

Ushkov V.V., Ustinov V.N., Smith C.B., Bulanova G.P., Lukyanova L.I., de Vries D.W. and Pearson D.G. Kimozero, Karelia: A diamondiferous Paleoproterozoic metamorphosed volcaniclastic kimberlite // 9th International Kimberlite Conf.: Extended Abstract. – Frankfurt, Germany, J.W. Goethe-University, no 9IKC-A-00199.

Usselman T.M. Experimental approach to the state of the core: Part I. The liquidus relations of the Ferrich portion of the Fe-Ni-S system from 30 to 100 kbar // Am. J. Sci. – 1975. – V. 275. – P. 278-290.

Viljoen K.S., Phillips D., Harris J.W., and Robinson D.N. Mineral inclusions in diamonds from the Venetia kimberlites, northern province, South Africa // Proc. 7th Int. Kimberlite Conf. / Ed. by J.J.Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe & S.H. Richardson. – Red Roof Design, Cape Town, South Africa. – 1999. – V. 2, P.H. Nixon Volume. – P.888-895.

Von Bargen N. and Waff H. S. Permeabilities, interfacial areas and curvatures of partially molten systems: Results of numerical computations of equilibrium microstructures // J. Geophys. Res. – 1986. – V.91. – P. 9261-9276.

Wakatsuki M., Ohnishi A., Jia X., Kurosawa M., Sueno S., Hayakawa S., Gohshi Y. Growth of diamond with Zr-containing molten metal solvents and metal elements as incorporated impurities // Diamond relat. mater. – 1999. – V.8. – P.1438-1440.

Walter M.J., Trønnes R. G. Early Earth differentiation // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2004. – V.225. – P.253-269.

Wang W.Y., Pasteris J.D., Meyer H.O.A., Dele-Duboi M.L. Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // Earth Planet. Sci. Let. – 1996. – V.141. – P.293-306.

Wang Y., Akaishi M., Yamaoka S. Diamond formation from graphite in the presence of anhydrous and hydrous magnesium sulfate at high pressures and high temperatures // Diamond relat. mater. – 1999. – V.8. – P.73-77.

Weirich J.R., Wittmann A., Isachsen C.E., Rumble D., Swindle T.D., Kring D.A. The Ar-Ar age and petrology of Miller Range 05029: evidence for a large impact in the very early Solar System // Meteorit. Planet. Sci. – 2010. – V. 45. – P. 1868-1888.

Wentorf R.H. Diamond formation at high pressures // Advance in High-Pressure Research. – 1974. – №4. – P. 249-281.

Wentorf R.H., Bovenkerk H.P. The origin of natural diamonds // Astrophys. J. – 1961. – V. 134. – №3. – P. 995-1005.

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.

Westerlund K.J., Shirey S.B., Richardson S.H., Carlson R. W., Gurney J.J., and Harris J. W. A subduction wedge origin for Paleoarchean 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.

Wetherill G.W. Formation of the Earth // Annual. Rew. Earth and Planetary. Sci. – 1990. –V. 18. – P.205-256.

Wieczorek M.A., Jolliff B.L., Khan A., Pritchard M. E., Weiss B.P., Williams J. G., Hood L.L., Righter K., Neal C.R., Shearer C.K., McCallum S., Tompkins S., Hawke R., Peterson C., Gillis J.J., Bussey B. The Constitution and Structure of the Lunar Interior // Rev. Mineral. Geochem. – 2006. – V. 60. – P.221-364.

Wierzchowski W., Moore M., Makepeace A.P.W., Yacoot A. X – ray topographic studies and measurements of lattice parameter difference within synthetic diamonds grown by the reconstitution technique // J. Cryst. Growth. – 1991. – V. 114. – P.209-227.

Wilde S. A., Valley J. W., Peck W. H., Graham C. M. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago // Nature. – 2001. – V. 409. – P.175-178.

Wirth R., Dobrzhinetskaya L., Harte B., Schreiber A., Green H.W. High-Fe(Mg, Fe)O inclusion in diamond apparently from the lowermost mantle // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2014. – V.404. – P.365-375.

Wirth R., Kaminsky F., Matsyuk S., Schreiber A. Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brazil // Earth Planet. Sci. Let. – 2009. – V.286. – P.292-303.

Wit Mike de. Identification of Global Diamond metallogenic clusters to assist Exploration . – The Southern Afr. Inst. Mining and Metallurgy Diamonds Source to Use, 2010. – 24 p.

Wood B.J. Carbon in the core // Earth Planet. Sci. Lett. - 1993 . - V. 117. - P. 593-607.

Wood B. J., Walter M.J., and Wade J. Accretion of the Earth and segregation of its core $\prime\prime$ Nature. –

2006. - V. 441. - P.825-833.

Wood B.J., Li J., Shahar A. Carbon in the Core: Its influence on the properties of core and mantle // Rev. mineral. geochem. – 2013. – V. 75. – P.231-250.

Woodland A.B., Koch M. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2003. – V.214. –P.295-310. Wunder B., Schreyer W. Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH) // Lithos. – 1997. – V.41. – P. 213-227.

Wyman D.A., Ayer J. A., Conceicao R.V. and Sage R.P. Mantle processes in an Archean orogen: Evidence from 2.67 Ga diamond-bearing lamprophyres and xenoliths // Lithos. – 2006. – V. 89. – P. 300-328.

Wyszomirski P. The pure dry Fe-Co-S system at 400°C to 1000°C // N. Jb. Mineral. Abh. – 1980. – V. 139. – P. 131-132.

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.

Yamaoka S., Komatsu H., Kanda H., Setaka N. Growth of diamond with rhombic dodecahedral faces // J. Cryst. Growth. – 1977. – V. 37. – P.349-352. Yamaoka S., Kanda H., Setaka N. Etching of diamond octahedrons at high temperatures and pressure with controlled oxygen partial pressure // J. Mater. Sci. – 1980. – V. 15. – N_{2} 2. – P.332-336.

Yamaoka S., Akaishi M., Kanda H., Osawa T. Crystal growth of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature // J. Cryst. Growth. – 1992. – V.125. – P.375-377.

Yamaoka(a) S., Kumar M.D.S., Kanda H., Akaishi M. Formation of diamond from CaCO₃ in a reduced C–O–H fluid at HP–HT // Diamond relat. mater. – 2002. – V.11. – P.1496-1504.

Yamaoka(b) S., Kumar M.D.S., Kanda H., Akaishi M. Crystallization of diamond from CO₂ fluid at high pressure and high temperature // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 234. – P.5-8.

Yamaoka(c) S, Kumar M.D.S., Kanda H., Akaishi M. Thermal decomposition of glucose and diamond formation under diamond – stable high pressure – high temperature conditions // Diamond relat. mater . – 2002. – V.11. – P.118-124.

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.

Yelisseyev A., Lawson S., Sildos I. et. al. Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe – Ni – C system // Diamond Relat. Mater. – $2003. - V.12. - N \ge 12. - P. 2147-2168.$

Yoshino T., Walter M. J., Katsura T. Core formation in planetesimals triggered by permeable flow // Nature . – 2003. – V.422. – P.154-157.

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.

Zhang Y., Zang C., Ma H., Liang Z., Zhou L., Li S., Jia X. HPHT synthesis of large single crystal diamond doped with high nitrogen concentration // Diamond relat. mater . – 2008a. – V.17. – P.209-211.

Zhang L., Fei Y. Effect of Ni on Fe-FeS phase relations at high pressure and high temperature // Earth and Planet. Sci. Lett. – 2008b. – V.268. – P.212-218.

Zhigadlo N.D. Spontaneous growth of diamond from MnNi solvent-catalyst using opposed anvil-type high-pressure apparatus // J.Cryst. Growth. - 2014. - V.395. - P.1-4.

Zhukov A. Once more about the Fe-C phase diagram // Metal. Sci. Heat. Treat. - 2000. - V.42(1). - P. 42-43.

Zhukov A.A., Shterenberg L.E., Shalashow V.A. The iron-carbon system. New developments. I. The pseudohexagonal iron carbide Fe_7C_3 and the Fe_3C - Fe_7C_3 eutectic // Acta Metallur. – 1973. –V. 21. – P. 195-199