

В.К. ГАРАНИН, С.В. ДИГОНСКИЙ, Г.П. КУДРЯВЦЕВА

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА В АСПЕКТЕ ЕГО СИНТЕЗА

Статья 1. Модель газофазного образования природного алмаза

Обсуждены представления о генезисе природного алмаза. Показано, что точка зрения на кристаллизацию алмаза на больших глубинах, где существуют необходимые давления и температуры, не единственна. В работе на экспериментальном материале и теоретических расчетах показано, что основным параметром синтеза алмаза из графита является мгновенный (импульсный) нагрев шихты. Показано, что синтез алмаза, и графита из метана осуществляется без высоких давлений и практически при одних и тех же температурах. При этом мгновенный нагрев метана приводит к росту алмаза, а пиролиз метана определяет образование графита.

Представления о генезисе алмаза неразрывно связаны с успехами в области его синтеза, так как способы, реализованные в исследовательских центрах, моделируют природные механизмы образования алмаза.

Первые удачные эксперименты по синтезу алмаза из графита в устройствах высокого давления подтвердили расчеты теоретиков и закрепили представление об алмазе как о типично барофильном минерале. По этой причине практически все гипотезы, касающиеся происхождения алмаза, так или иначе, связаны с поиском в природе условий для создания сверхвысоких давлений. Наиболее распространена точка зрения, согласно которой алмазы кристаллизовались на больших глубинах, где существуют требуемые давления и температуры, а к земной поверхности доставлены кимберлитовой или лампроитовой магмами.

При этом из поля зрения исследователей «выпал» тот факт, что и теоретические расчеты, и измерения такого параметра, как сверхвысокое давление, были связаны с превращением в алмаз одного только графита и не могли быть отнесены к газообразным соединениям углерода, в частности, углеводородам. Успешный синтез алмаза из углеродсодержащих газов при давлениях, близких к нормальному, хотя и свидетельствовал о возможности реализации подобных газофазных процессов в природе, но в целом не изменил представлений о барофильности алмаза.

В результате сложилась парадоксальная ситуация: сторонниками практически всех концепций генезиса алмаза допускается образование алмаза из углеводородов и оксидов углерода, но при этом в качестве обязательного условия почти всегда указывается сверхвысокое давление – параметр синтеза алмаза из графита. Причину этого следует искать прежде всего в том, что параметры газофазного образования алмаза в природе не уста

новлены, и что оно многим специалистам все еще представляется как «эпитаксиальный синтез в метастабильных условиях».

В то же время наличие в природных алмазах углеводородных включений [5], открытие Кумдыкольского месторождения алмазов в Казахстане [16] показало определенную несостоятельность «барофильной» концепции применительно к некоторой части алмазов (например, из метаморфических пород) и стало основанием для поисков дополнительной аргументации корового образования природных алмазов при отсутствии сверхвысоких давлений.

Возникла настоятельная необходимость в определении общих закономерностей газофазной кристаллизации искусственного алмаза и интерпретации полученных данных применительно к природным условиям, причем не только к метаморфическим породам, но также к кимберлитам и лампроитам.

Модель газофазного образования природного алмаза

Практически одновременно с успешным синтезом алмаза из графита был запатентован способ получения алмаза из углеродсодержащих газообразных соединений – метана и оксида углерода – в условиях, исключающих сверхвысокие давления [12, 13]. Сущность изобретения заключалась в газофазном наращивании затравочных кристаллов алмаза, нагретых до температуры свыше 600°C , поэтому метод получил название «эпитаксиальный синтез алмаза».

Дальнейшие исследования в области газофазного синтеза алмаза [6, 7, 10, 17, 19, 20, 23] значительно расширили диапазон применяемых исходных веществ за счет предельных, непредельных и циклических углеводородов, их галоген- и кислородсодержащих производных, карбониллов металлов, соединений углерода с кислородом, галогенами, серой, селеном и т.п. Оказалось, что алмаз можно получать практически из любых газообразных соединений углерода при соответствующей температуре, например из метана и оксидов углерода уже при 600°C , а из сероуглерода – только при 2500°C . Газофазный синтез алмаза осуществлялся в широком интервале температур ($600\text{--}2500^{\circ}\text{C}$) и давлений ($10^2\text{--}2,5\times 10^8$ Па), которые в каждом конкретном случае зависели только от применяемого углеродсодержащего газа. По этой причине сложилось мнение, что образование алмаза из газовой фазы определяется эпитаксией, а процесс в целом представляет собой «эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильных условиях».

Однако экспериментальные и теоретические данные поставили под сомнение не только ведущую роль эпитаксии в газофазном образовании алмаза, но и его метастабильность

при нормальном давлении. Стало ясно, что определяющую роль в процессе играет не алмазная структура затравочного кристалла, а его высокая температура и, исходя из этого, затравочный кристалл алмаза заменили раскаленной металлической подложкой [19]. На рис.1 приведена схема такого устройства. Дальнейшее развитие технологии газофазного синтеза алмаза привело к отказу и от использования подложки – газообразные соединения углерода стали нагревать электрическим разрядом (рис.2)[20].

Авторы способов получения алмаза [19, 20] охватили очень широкий интервал давлений от 10^2 до 10^6 Па и температур от 800 до 1200°C . Они применили практически полный набор исходных газообразных соединений углерода, которые подвергались нагреву до температуры синтеза как при контакте с раскаленной металлической подложкой, так и при электрическом разряде в газовой фазе. Во втором случае отсутствие затравочного кристалла и подложки приводило к алмазообразованию непосредственно в газовой фазе, при этом алмазы просто сыпались на подину реактора. Такой процесс, образно характеризующийся как «дождь из мелких алмазов» [11], естественно, не может иметь никакого отношения к эпитаксии.

Необходимо отметить, что упомянутые способы получения алмаза [19, 20] отличались важной особенностью: в качестве несущего газа-разбавителя использовался не только водород, но и газообразный при температуре процесса углеводород, а также аргон.

В современном синтезе алмаза из газовой фазы нагрев углеродсодержащего газа осуществляется с применением новейшей технологии, описанной, например, в [26]: чтобы выращивать алмаз по технологии химического осаждения из газовой фазы, смесь водорода и метана пропускают сквозь реакционный объем, содержащий подложку. Высокотемпературный нагрев или воздействие потока микроволновой плазмы позволяет осуществить диссоциацию водорода. При этом атомарный водород взаимодействует с метаном с образованием радикала метила и молекулярного водорода. Углерод из радикала метила в конечном счете осаждается на подложку в виде алмаза.

Однако с подобным объяснением механизма образования алмаза нельзя согласиться, так как из описания изобретения [20] следует, что в качестве несущего газа может быть использован не только водород, но и аргон.

Когда стало очевидно, что газофазный синтез алмаза, осуществляемый из самых различных углеродсодержащих соединений в широком диапазоне температур и давлений, нельзя рассматривать, как «эпитаксиальный синтез», возникла необходимость установить параметры, определяющие рост алмаза из газовой фазы.

Такая необходимость мотивировалась еще и тем, что одновременно с газофазным синтезом алмаза был освоен промышленный процесс получения пиролитического графита из

газообразных углеводородов практически при тех же условиях, что и синтез алмаза – при нормальном давлении и температурах 1000-2500°C. Было установлено, что разновидности пиролитического графита образуются в результате пиролиза углеводородов, в частности, метана, разбавленного водородом, и осаждаются из газовой фазы в виде слоев как на специальную подложку, так и на стенки реактора [8, 9].

Таким образом, оказалось, что алмаз и графит образуются из метана при нормальном давлении и практически при одних и тех же температурах, хотя образование алмаза начинается уже при температуре 600°C, а графита – только при 1000°C.

Дальнейшие исследования роста алмаза и графита из метана позволили установить кинетические особенности этих процессов [7], но параметры, определяющие механизм газофазного синтеза именно алмаза, а не графита и позволяющие целенаправленно смещать процесс в сторону образования алмаза, не были определены.

Поскольку основные закономерности образования алмаза установлены при его синтезе из графита, то для определения параметров газофазной кристаллизации алмаза логично еще раз рассмотреть синтез алмаза в устройствах высокого давления.

Превращение графита в алмаз, осуществленное в устройствах высокого давления типа «belt» [1, 21, 24], позволило определить параметры процесса – температуру и давление – и окончательно построить фазовую диаграмму состояния углерода (рис.3) [25].

Однако автор фазовой диаграммы состояния углерода Ф. Банди в результате дополнительных исследований построил еще и график зависимости температуры нагрева исходного графита в реакционной камере устройства «belt» от подводимой электрической мощности [2]. График показывает, что для достижения температуры синтеза алмаза 1200°C требуется электрическая мощность около 500 ватт и этот параметр не зависит от давления (рис.4).

В отечественной литературе также описаны эксперименты по температурной градуировке реакционной камеры устройства типа «наковальни» при сверхвысоких давлениях в зависимости от электрической мощности (таблица), подводимой к графитовому нагревателю [18].

Зависимость температуры в камере высокого давления устройства типа «наковальни» от подводимой электрической мощности [18]

Р, Па	1.5×10 ⁹		3×10 ⁹					6×10 ⁹			10 ¹⁰	
W, кВт	0,3	0,7	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5
T, °C	285	795	220	320	450	545	660	315	510	830	282	550

Из приведенных значений следует, что для нагрева реакционной камеры на 1 градус требуется электрическая мощность около 1 Вт, и что температура в реакционной ячейке практически не зависит от давления. Это совпадает с результатами в [4], где утверждается, что графитовые нагревательные элементы устройств высокого давления для синтеза алмаза имеют эффективность порядка 1 градус на 1 Вт подаваемой мощности.

При дальнейшем исследовании электрических параметров синтеза алмаза из графита в устройстве типа «наковальни» с объемом реакционной камеры $0,88 \text{ см}^3$ опытным путем был установлен минимально допустимый предел электрической мощности (W), обеспечивающей превращение графита в алмаз, равный 3,3 кВт. Такая электрическая мощность не очень велика. Однако, если ее отнести к объему реакционной камеры, то получится значение минимально допустимой удельной электрической мощности, обеспечивающей синтез алмаза в этом устройстве: $W_{\text{уд}} = 3,3 \text{ кВт} / 0,88 \text{ см}^3 = 3,75 \text{ кВт/см}^3$ (объем реакционной камеры ограничивается внешними размерами нагревателя при косвенном нагреве реакционной смеси или объемом последней при ее непосредственном электрическом нагреве).

Такая удельная электрическая мощность очень велика и не свойственна никакому другому электротермическому процессу. Например, получение искусственного графита сопровождается нагревом исходных углеродистых веществ до температуры порядка 3000°C , но удельная электрическая мощность при их нагреве в графитировочной печи не превышает $0,2 \times 10^{-3} \text{ кВт/см}^3$ [15]. Это означает, что удельная электрическая мощность при нагреве графита в процессе синтеза алмаза до температуры 1200°C примерно в две тысячи раз выше, чем при графитации угольных изделий при температуре 3000°C .

Для чего же требуется огромная удельная электрическая мощность при синтезе алмаза?

Количество теплоты Q , поглощенное веществом при нагреве

$$Q = mC\Delta t = \rho VC\Delta t,$$

где m – масса вещества, г; C – теплоемкость вещества, Дж/(г×К); Δt – разность его конечной и начальной температур, $^\circ\text{C}$; ρ – плотность вещества, г/см³; V – объем вещества, см³.

Количество теплоты Q , сообщаемое веществу при электрическом нагреве

$$Q = qUI\cos\varphi\tau,$$

где q – тепловой эквивалент электрической энергии, равный 1 Дж на 1 Вт×с;

U – напряжение, В; I – значение электрического тока, А; $\cos\varphi$ – коэффициент мощности (при синтезе алмаза значение ≈ 1); τ – время, с.

Приравнивая правые части этих уравнений, можно отнести разность температур ко времени и получить скорость нагрева вещества, обозначаемую J и измеряемую в градусах в секунду ($^\circ\text{C/с}$):

$$J = \frac{\Delta t}{\tau} = \frac{qUI \cos \varphi}{\rho V C} = \frac{q}{\rho C} \times \frac{W}{V} = K W_{\text{уд}},$$

где: K – коэффициент пропорциональности, объединяющий постоянные величины q , ρ , C , а $W_{\text{уд}}$ – удельная электрическая мощность нагрева вещества, кВт/см³.

Из уравнения следует, что скорость нагрева вещества прямо пропорциональна удельной электрической мощности, которая в синтезе алмаза обеспечивает, прежде всего, скорость нагрева графита.

Исходя из того, что при синтезе алмаза электрическому нагреву подвергается в основном графит плотностью $\rho = 1,65 \text{ г/см}^3$ и теплоемкостью $C = 2,09 \text{ Дж/(г}\times\text{К)}$ при температурах $\geq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, а также принимая, что процесс нагрева является адиабатическим, что допустимо при высокой скорости нагрева, можно рассчитать значение минимальной скорости нагрева графита, обеспечивающей синтез алмаза в реакционной камере объемом $0,88 \text{ см}^3$:

$$J = \frac{q}{\rho C} \times W_{\text{уд}} = \frac{1}{1,65 \times 2,09} \times 3750 = 1088 \text{ }^\circ\text{C/с.}$$

Это означает, что минимально допустимая скорость нагрева графита, обеспечивающая его превращение в алмаз в устройстве типа «наковальни», 1088°C/с .

Дальнейшие расчеты, проведенные для устройства типа «belt», показали, что синтез алмаза, описанный в [1, 2, 24], осуществлялся при значениях удельной электрической мощности более высоких, чем в устройстве типа «наковальни».

Согласно [24], графитовый нагревательный элемент реакционной камеры имел высоту $10,2 \text{ мм}$ и наружный диаметр $3,2 \text{ мм}$ (при толщине стенки $0,6 \text{ мм}$) и нагревался электрическим током 800 А при напряжении $1\text{--}3 \text{ В}$, что соответствует удельной электрической мощности нагрева от $9,4$ до $28,2 \text{ кВт/см}^3$. В [1] сказано, что графитовый нагреватель, имевший высоту $10,2 \text{ мм}$ и наружный диаметр $1,4 \text{ мм}$ (при толщине стенки $0,3 \text{ мм}$), нагревался электрическим током 200 А при напряжении 2 В , что соответствует удельной электрической мощности нагрева, равной $26,6 \text{ кВт/см}^3$. Как следует из этих примеров, реакционные камеры при таких затратах энергии нагревались до температур синтеза за $1\text{--}2 \text{ с}$.

Описанный в [2] синтез алмаза осуществлялся в устройстве типа «belt» при температуре, равной $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис.4). Расчет удельной электрической мощности для используемого в реакционной камере нагревательного элемента высотой 4 мм и наружным диаметром 3 мм приводит к значению, равному $17,7 \text{ кВт/см}^3$. Ниже этой удельной мощности нагрева синтез алмаза в устройстве высокого давления типа «belt» с указанными размерами нагревательного элемента осуществить не удалось, хотя и при удельной мощности, равной, на

пример 10 кВт/см^3 реакционную камеру легко можно было разогреть до температуры синтеза алмаза 1200°C .

Расчет скорости нагрева исходного графита, произведенный по данным [2] для синтеза алмаза в устройстве высокого давления типа «belt», дает значение $J = 5149 \text{ }^\circ\text{C/с}$. Расчетные данные, показывающие необходимость мгновенного нагрева графита, согласуются с наблюдениями, в которых отмечается, что алмаз вообще не образуется, если сжатый до необходимых давлений образец графита нагревается до температуры синтеза медленно [27].

Таким образом, при синтезе алмаза из графита параметр "температура процесса" преобразуется в параметр "мгновенный нагрев до температуры процесса". Во всех реализованных превращениях графита в алмаз – при воздействии взрыва [14], электрического разряда [3] или луча лазера [22] – всегда образование алмаза происходит в условиях мгновенного нагрева графита, хотя физический смысл этого еще предстоит выяснить.

Что же касается синтеза алмаза из газообразных соединений углерода, то широкий интервал давлений и температур при отсутствии затравочного кристалла позволяет допустить, что мгновенный нагрев исходного газа – определяющий параметр кристаллизации алмаза, т. е., если синтез алмаза и графита из метана осуществляется без применения давления и практически при одних и тех же температурах, то мгновенный нагрев углеводородов приводит к росту алмаза, а пиролиз углеводородов определяет образование графита.

Интерпретация полученных результатов применительно к природным условиям позволяет создать модель газофазного образования природного алмаза и объяснить возникновение парагенезиса алмаза и графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Банди Ф.П. Синтез алмаза // Патент США № 2947611 от 02.08.60. Заявл. 06.01.58.
2. Банди Ф.П. Синтез алмаза с применением необычных катализаторов - растворителей // Nature. 1973. V. 241. № 5385. P. 350-356.
3. Бланк М.М. Способ получения алмаза // Патент Франции № 1456871 от 19.09.66. Заявл. 15.09.65.
4. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследовании твердого тела. М.: Мир, 1972. 372 с.
5. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 245 с.
6. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В., Бакуль В.Н., Рябов В.А. и др. Физико-химический синтез алмаза из газа. Киев.: Техника, 1971. 44 с.

7. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 116 с.
8. Дигонский В.В., Аварбэ Р.Г., Капралов В.К. Способ получения высокоплотного пирографита // А.С. СССР № 23914 от 01.08.61.
9. Дигонский В.В., Белик Р.В., Аварбэ Р.Г., Лясота Ф.Ф., Дукарский В.С. Способ получения изотропного пирографита // А.С. СССР № 39341 от 09.03.67.
10. Дигонский В.В., Сыркин В.Г., Уэльский А.А., Сохор М.И. и др. Способ выращивания искусственных алмазов при низких давлениях // А.С. СССР № 444448 от 13.08.71.
11. Дэйвис Дж. Алмазный век грядет // Популярная механика. 2004, июнь. С. 22–28.
12. Еверсол В.Г. Синтез алмаза // Патент США № 3030187 от 17.04.62. Заявл. 23.07.58.
13. Еверсол В.Г. Синтез алмаза // Патент США № 3030188 от 17.04.62. Заявл. 23.07.58.
14. Кован Г. Р., Даннингтон Б.В., Хольтцман А.Х. Процесс синтеза алмаза // Патент США № 3401019 от 10.09.68. Заявл. 21.11.66.
15. Крылов В.Н. Производство угольных и графитированных электродов. М.-Л.: Госхимиздат, 1939. 252 с.
16. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М., Надеждина Е.Д., Шуколюков Ю.А. Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный Мир, 1999. 228 с.
17. Метод и аппаратура для получения кристаллических структур // Патент Англии № 1001308 от 11.08.65. Заявл. 30.09.63.
18. Николаенко В.А., Банеева М.И. Измерение температуры в камерах высокого давления с помощью облученного алмаза // Синтетические алмазы. 1972. №1. С.19.
19. Способ получения углерода со структурой алмаза // Патент Франции № 1366544 от 10.07.64. Заявл. 05.09.62.
20. Способ получения углерода со структурой алмаза при низком давлении // Патент Франции № 1367368 от 17.07.1964. Заявл. 05.09.1962.
21. Стронг Г.М. Синтез алмаза // Патент США № 2947609 от 02.08.60. Заявл. 06.01.58.
22. Установка для синтеза алмаза // Патент Англ. №1008618 от 27.10.65. Заявл. 03.07.64.
23. Хибсман Г.Дж. Способ выращивания синтетических алмазов // Патент США № 33711996 от 05.03.1968. Заявл. 20.01.1964.
24. Холл Г.Т., Стронг Г.М., Венторф Р.Г. Способ получения алмаза // Патент США № 2947610 от 02.08.60. Заявл. 06.01.58.
25. Bundy F.P., Strong H.M., Wentorf R.H. Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth // Chemistry and physics of carbon. 1973. V.10. P. 213-265.

26. Yarnell A. The Many Facets of Man-made Diamonds. // Chemical & Engineering News, February 2, 2004. V. 82. № 5. P. 26-31.

27. Wilson W. The Diamond Growth // Lapidary Journal. 1973. Oct. P. 12-19

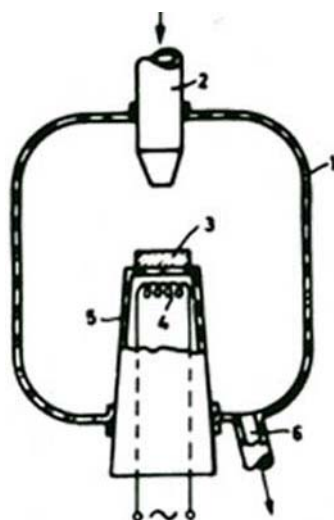


Рис.1 Устройство для синтеза алмаза, оборудованное подложкой [19]:
1 – кварцевый сосуд; 2, 6 – патрубки ввода и вывода газа; 3 – подложка из Nb-Ta сплава;
4 – нагреватель; 5 – поверхность нагрева

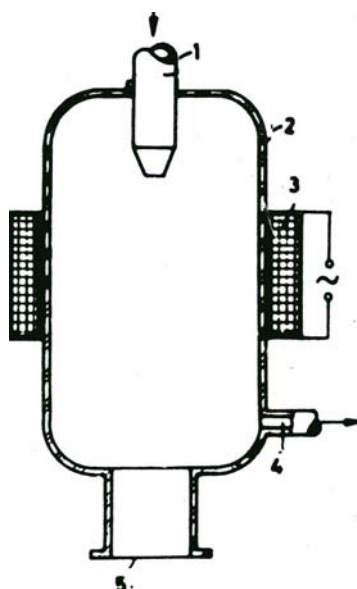


Рис.2 Устройство для синтеза алмаза в условиях электрического разряда [20]:
1, 4 – патрубки ввода и вывода газа; 2 – кварцевый сосуд; 3 – индуктор; 5 – накопитель

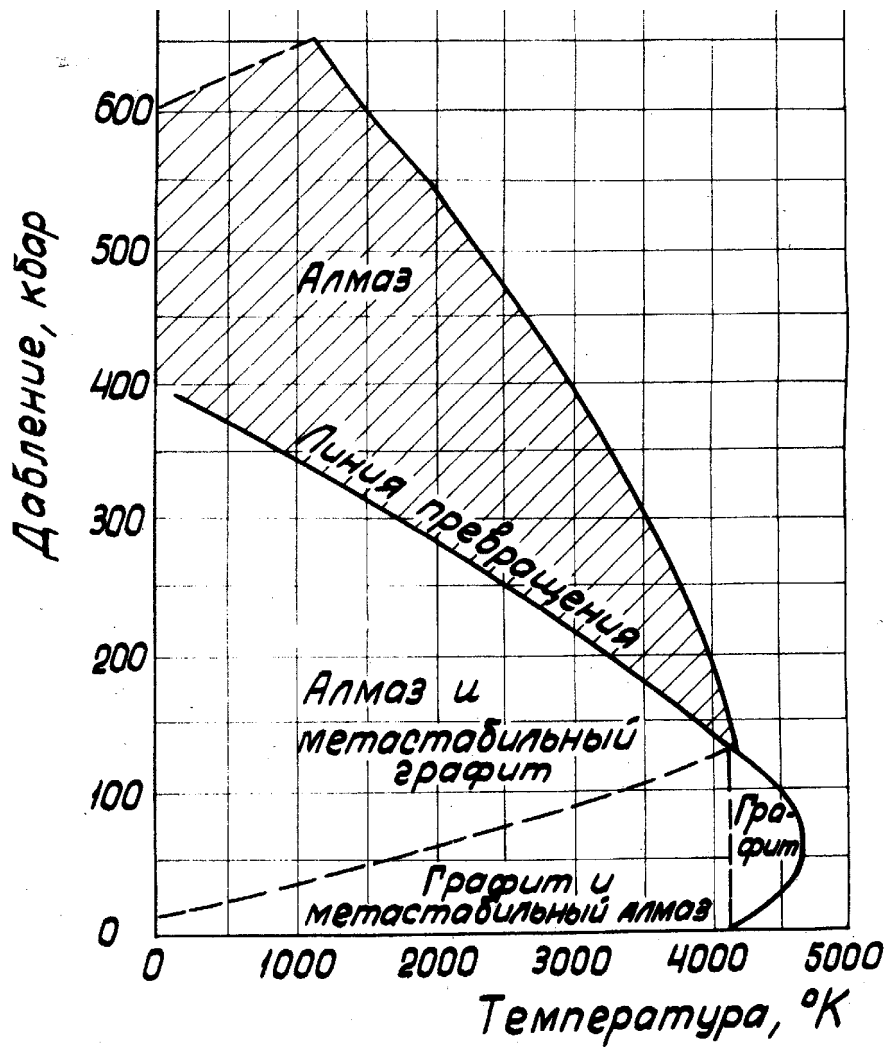


Рис.3 Фазовая диаграмма состояния углерода [25]

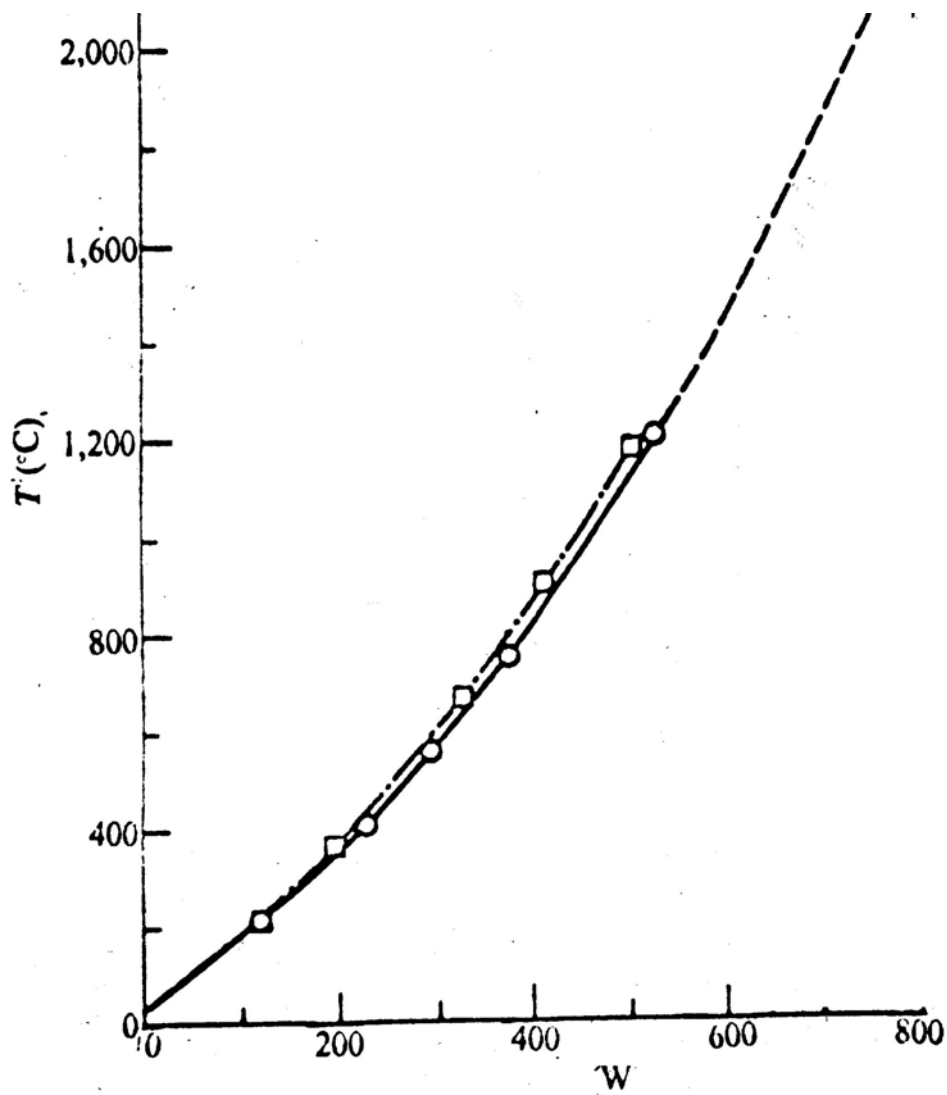


Рис.4 Зависимость температуры в реакционной камере устройства «belt» от подводимой мощности [2]

В.К. ГАРАНИН, С.В. ДИГОНСКИЙ, Г.П. КУДРЯВЦЕВА

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА В АСПЕКТЕ ЕГО СИНТЕЗА

Статья 2. Гипотезы образования алмаза в метеоритах, метаморфических породах и кимберлитах

На основе экспериментальных исследований и теоретических расчетов показано, что синтез алмаза и графита из метана осуществляется без применения высоких давлений и практически при одних и тех же температурах, однако, мгновенный нагрев метана приводит к росту алмаза, а пиролиз метана – к образованию графита. На основе этого предложены гипотезы происхождения алмазов в метеоритах, метаморфических и кимберлитовых породах и на конкретных примерах показано, что эти гипотезы имеют реальную геологическую основу, могут объяснить многие вопросы генезиса алмаза и быть полезными при поиске месторождений алмаза.

Происхождение алмазов в метеоритах

Любые гипотезы образования алмаза в метеоритах путем превращения графита при сверхвысоком давлении никак не объясняют появление самого графита. В то же время метеориты, моментально раскаляющиеся до белого свечения при входе в плотные слои атмосферы, дают весьма наглядное представление о мгновенном нагреве вещества.

Из описания алмазосодержащих каменных метеоритов следует, что алмаз образует парагенетические сростки с графитом, равномерно распределенные по объему метеоритов и расположенные между зернами силикатов. Отмечается, что алмаз и графит составляют 95–98%, а органическое вещество уреилитов, представленное углеводородами парафинового ряда – 2–5% от общего содержания углеродистого вещества. [4, 5]. Кроме того, уреилиты, в отличие от других типов ахондритов, характеризуются повышенными содержаниями водорода и метана, которые отмечены как в минералах, так и в межзерновом пространстве [19].

Можно допустить, что углеродистое вещество уреилитов изначально было представлено абиогенными предельными углеводородами. При повышении температуры метеорита, как и при искусственном синтезе, часть парафиновых углеводородов нагревается мгновенно с образованием алмаза, а другая часть – медленно, подвергаясь пиролизу с образованием графита.

Сходные условия алмазообразования можно обнаружить в нодуле железного метеорита Каньон-Дьябло, также содержащего алмазы, графит и предельные углеводороды (рис.

1). Однако состав и распределение углеродистого вещества в железном метеорите, в отличие от уреилитов, характеризуется двумя особенностями:

1) ничтожное (несколько сотых долей процента) содержание остаточных предельных углеводородов, по сравнению с уреилитами.

2) специфическое расположение в нодуле кристаллов алмаза, основная масса которых сосредоточена на периферии нодуля непосредственно на границе с металлической фазой.

Эти факты, как и парагенезис алмаза с графитом, логично объяснить газофазным образованием алмаза и графита за счет параллельно протекающих процессов мгновенного нагрева и пиролиза предельных углеводородов.

Во-первых, более высокая теплопроводность железного метеорита, по сравнению с уреилитами, может обусловить интенсивный нагрев и полное превращение абиогенных углеводородов, содержащихся в нодуле, в алмаз и графит.

Во-вторых, на границе с металлической фазой нагрев углеводородов осуществляется интенсивнее с более высокой скоростью, чем в центральной части нодуля, поэтому на периферии нодуля преобладает алмаз.

Происхождение алмазов в метаморфических породах

Концепции образования алмаза в метаморфических породах принципиально различаются по физико-химическим условиям кристаллизации этого минерала.

Сторонники концепции, рассматривающие кристаллизацию алмаза в условиях мантии, разделяются по взглядам на геологические условия формирования алмазоносных пород. Одни предполагают, что алмаз кристаллизовался в условиях мантии и выносился мантийными массами в верхние горизонты литосферы [20, 21]. Другие объясняют происхождение алмазов погружением метаморфических толщ при процессах субдукции в мантию, где достигаются необходимые сверхвысокие давления [27, 29].

Приверженцы концепции корового образования алмаза предполагают, что алмаз кристаллизовался в метаморфических породах из углеродсодержащего флюида при относительно низких температурах и давлениях [16]. Интерпретация нашей модели газофазного образования природного алмаза применительно к Кумдыкольскому месторождению в Казахстане базируется на сопоставлении геологического строения рудной зоны (рис.2) с распределением и особенностями углеродистого вещества в рудах разных типов [16].

Под рудной зоной Кумдыкольского месторождения понимается полоса пород с выдержанными содержаниями алмаза как по простиранию, так и на глубину. Рудная зона имеет протяженность 1300 м. Ее мощность с юго-запада на северо-восток увеличивается

от 40–60 до 180–200 м. Особенности рудной зоны – наличие разломов и сильная трещиноватость пород.

Южная граница рудной зоны проводится по появлению в разрезе мигматитов, а северная часть граничит с зоной гранитных инъекций. Мощность полосы инъекционных гранитов изменяется по простиранию от 30 до 50 м. Количество и мощность инъекций увеличивается по мере приближения к телу лейкократовых гранитов. Граница между инъекционной зоной и гранитным телом условная.

В породах рудной зоны Кумдыкольского месторождения, содержащих промышленные концентрации алмазов, по минеральному и химическому составам условно выделены пять типов руд. При этом особый интерес представляет распределение в рудах алмазов, графита и углеводородов.

I. Гранат-биотитовые руды. Как правило, породы графитизированы.

II. Кварцевые руды с биотитом, амфиболом или пироксеном. Графитом обогащены отдельные полосы в породе, много рассеянного графита.

III. Флогопит-пироксен-карбонатные и другие карбонатные руды. Графит неравномерно концентрируется на отдельных участках.

IV. Пироксеновые и гранат-пироксеновые руды. Графит не характерен.

V. Руды сложного минерального состава. Породы, как правило, содержат графит.

Кроме того, отмечается ряд закономерностей, связанных с алмазонасностью пород:

1. В пределах рудной зоны «алмазное» оруденение не имеет четких границ и наложено на все типы пород субстрата.

2. Алмазонасные породы с промышленными содержаниями всегда представлены метасоматически переработанными разностями, исходный состав которых иногда не поддается определению.

3. Алмазы обнаружены не только в межзерновом пространстве, но и внутри практически всех породообразующих минералов – в пироксене, флогопите, биотите, кварце, полевых шпатах, амфиболе, цирконе, хлорите, сериците, карбонате. Подавляющая часть алмазов тяготеет к зернам граната. В свою очередь гранаты и другие минералы, содержащие алмазные включения, по составу не отличаются от аналогичных породообразующих минералов без алмазов, распространенных за пределами рудной зоны.

4. В алмазонасных породах рудной зоны отмечаются повышенные концентрации углекислоты, метана и других углеводородов по сравнению с неалмазонасными гнейсами, эклогитами и сланцами периферической части месторождения.

5. Алмазоносные метасоматиты отличаются повышенными содержаниями графита (0,65–0,12%) и воды (2,32–1,90%). Напротив, для неалмазоносных гнейсов характерно полное отсутствие графита.

6. Алмаз и графит тесно парагенетически связаны (сростки графита и алмаза, микронные включения графита в алмазе, графитовая рубашка на кристаллах алмаза), распределение их в пределах месторождения контролируется одними и теми же тектоническими зонами.

7. Кумдыкольские алмазы относятся к легким по изотопам углерода: среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ для них составляет $-17,2\text{‰}$ (среди алмазов из кимберлитов преобладают кристаллы со значениями $-6,23\text{‰}$).

8. Изотопные составы углерода в алмазе и графите различны в каждой группе пород. При этом алмаз по отношению к графиту обогащен изотопом ^{13}C . В гнейсах это различие в среднем $5,4\text{‰}$, а в пироксен-карбонатных породах – $4,4\text{‰}$.

Перечисленные особенности строения рудной зоны, а также состав и распределение в ней углеродистого вещества, указывают на общие закономерности образования кумдыкольских и метеоритных алмазов.

1. Как и в метеоритах, в алмазоносных породах Кумдыкольского месторождения алмаз находится в тесной парагенетической связи с графитом. В неалмазоносных гнейсах графит отсутствует.

2. Как и в метеоритах, в алмазоносных метасоматитах отмечаются метан и другие углеводороды.

3. Если в нодуле железного метеорита Каньон-Дьябло преобладающее развитие алмаза по отношению к графиту наблюдается в периферийной части нодуля, непосредственно примыкающей к металлической фазе, то из всех алмазоносных типов руд Кумдыкольского месторождения преобладающее развитие алмаза при полном отсутствии графита наблюдается в рудной зоне IV типа, непосредственно примыкающей к зоне развития лейкократовых гранитов (рис.2).

Это означает, что в обоих случаях алмаз образуется там, где обеспечивается интенсивный нагрев с более высокой скоростью роста температуры. Разумеется, интенсивность нагрева алмазоносных пород никак нельзя объяснить обычной теплопередачей от гранитного тела. Однако, такой нагрев может быть связан с мощным «пропариванием» этих пород, например, ювенильным водородом, о чем косвенно свидетельствует метасоматическая переработка пород, столь глубокая, что их исходный состав иногда не поддается определению.

В пользу газофазного происхождения алмаза и графита в метаморфических породах свидетельствуют находки алмазов в графитовых рубашках, так как, по мнению ряда исследователей, «...образование графита и алмаза происходит по одним и тем же химическим реакциям высвобождения самородного углерода и при прочих равных условиях преимущественно контролируется составом флюидной фазы. Источником вещества для формирования обоих полиморфов может являться флюид и/или расплав. Кристаллизация графита за счет вещества ранее образованного алмаза имеет подчиненное значение или не реализуется вообще» [14, с.234].

Подтверждением газофазного образования алмаза и графита служит различие в изотопном составе углерода в алмазе и графите и обогащенность алмаза по отношению к графиту тяжелым изотопом ^{13}C . Эксперименты по газофазному синтезу алмаза и графита из метана показали возможность фракционирования стабильных изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C . При одновременном росте графита и алмаза последний обогащен тяжелым изотопом углерода ^{13}C , тогда как графит обогащен легким изотопом ^{12}C [6, 28]. В целом, обогащенность алмаза и графита легким изотопом углерода ^{12}C несомненно указывает на то, что источником углерода алмазов служили углеводороды осадочных пород.

Присутствие алмаза не только в межзерновом пространстве, но и в породообразующих минералах рудной зоны, можно объяснить наличием микровключений углеводородов в этих минералах. Так как в идентичных по составу минералах, распространенных за пределами рудной зоны, как и в неалмазоносных гнейсах в целом, углеводородные включения отсутствуют, там не встречаются ни алмазы, ни графит.

Таким образом, алмазоносность метаморфических пород Кумдыкольского месторождения можно обосновать мгновенным нагревом микроскоплений углеводородов при внедрении гранитов, сопровождавшемся «пропариванием» и метасоматической переработкой осадочных пород. При этом более высокая скорость нагрева в зоне контакта с гранитными интрузивами привела к полному превращению углеводородов в алмаз, тогда как уменьшение скорости нагрева по мере удаления от зоны экзоконтакта определяло образование и алмаза, и графита.

Отсюда следует, что находки алмазов можно прогнозировать в метаморфизованных осадочных толщах, содержащих включения графита, причем в зоне контакта с интрузивами, где мог иметь место «шоковый» нагрев, сопровождавшийся метасоматической переработкой пород.

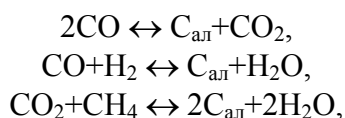
Происхождение алмазов в кимберлитах

Как уже говорилось, образование кимберлитовых алмазов из углеводородов и оксидов углерода допускается сторонниками всех существующих концепций алмазообразования: на мантийных глубинах, в промежуточных очагах и в приповерхностных условиях.

Допускается образование алмаза в мантийных условиях по реакциям $2\text{CO} + \text{CH}_4 = 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$, протекающим при кристаллизации перидотитовых и эклогитовых магм [18]. Рассматривается возможность образования алмаза в результате пиролиза углеводородов осадочных пород при внедрении в них кимберлитовой магмы по схеме: $\text{C}_n\text{H}_m \rightarrow x\text{CH}_4 + (n-x)\text{C} + (m/2 - 2x)\text{H}_2$ [3]. Предполагается кристаллизация алмаза из диоксида углерода, образующегося при диссоциации карбонатов при их контакте с кимберлитовой магмой по реакции $\text{MeCO}_3 \rightarrow \text{MeO} + \text{CO}_2$ [23]. Развивается также концепция метастабильного образования алмаза из мантийного водородно-метанового флюида в системе Н-О-С при относительно низких температурах и давлениях [22, 24].

Согласно предлагаемой модели газофазного образования природного алмаза, для превращения газообразных соединений углерода в алмаз логично искать в кимберлитах не условия создания сверхвысокого давления, а условия мгновенного роста температуры. Возможность мгновенного нагрева естественных углеводородов и оксидов углерода кимберлитовой магмой определяется самой природой кимберлитовых трубок, называемых «трубками взрыва».

В то же время, возможность газофазного образования кимберлитовых алмазов при нормальном давлении подтверждается исследованиями в области химического синтеза алмаза. В этих работах теоретически обосновано образование алмаза путем последовательного «синтеза» С–С связей алмазной решетки из легкоподвижных углеродсодержащих соединений. Показано, что такой процесс не требует жестких РТ – условий, поскольку он контролируется не термодинамической устойчивостью алмаза по отношению к графиту, а кинетикой накопления алмазного вещества в неравновесной открытой каталитической системе, например, по одной из реакций:



т. е. не существует термодинамических препятствий для газофазного синтеза алмаза при нормальном давлении [25, 26].

Что же касается кажущегося противоречия точки зрения, развиваемой авторами работ [25, 26], и общепризнанных представлений о барофильности алмаза, то сомнения в мета

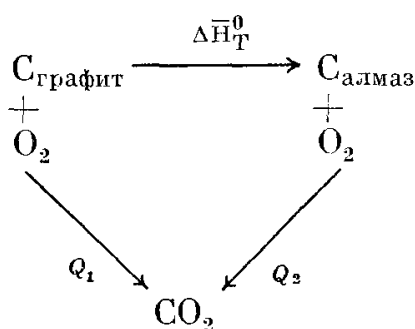
стабильности алмаза при нормальных условиях, как и в справедливости фазовой диаграммы состояния углерода, возникали у специалистов всегда.

«Характерным для головокружительно быстрой разработки метода синтеза алмазов было то обстоятельство, что она опиралась отнюдь не на теоретические исследования равновесия системы графит – алмаз, а лишь на достижения техники высоких давлений и что успешный результат еще до сих пор не получил строгого обоснования. Мы не касаемся здесь термодинамических соображений теоретиков, поскольку, как это было установлено, представляется весьма сомнительной правомерность применения классических представлений полиморфизма к такого рода крайне отличающимся структурам» [33, с.83].

О каких же «термодинамических соображениях теоретиков» рассуждает автор в [33]?

Понятие метастабильности алмаза при нормальном давлении первым ввел в научную литературу О.И. Лейпунский [17]. Впоследствии его расчеты с использованием уточненных физико-химических констант, характеризующих алмаз и графит, воспроизвели Р. Берман и Ф. Саймон [30]. И, наконец, этой проблемой занимался Ф. Банди, который сначала сам, а потом с коллегами [31] окончательно построил фазовую диаграмму состояния углерода.

В [9] также воспроизведены расчеты давления перехода графита в алмаз при нормальной температуре для оценки влияния на величину давления значения теплоты превращения $\Delta\bar{H}_{\text{T}}^{\circ}$ графита в алмаз. Значение теплоты превращения определяют, исходя из экспериментальных данных о теплотах сгорания графита и алмаза. При этом пользуются схемой расчета в виде уравнений:



Из приведенной схемы следует, что $\Delta\bar{H}_{\text{T}}^{\circ} = Q_1 - Q_2$ где Q_1 – теплота сгорания графита, ккал/моль; Q_2 – теплота сгорания алмаза, ккал/моль; $\Delta\bar{H}_{\text{T}}^{\circ}$ – теплота превращения графита в алмаз, ккал/моль.

Однако значения теплот сгорания алмаза и графита определяются экспериментально и отличаются у разных исследователей. Автор справочника [32] составил сводную таблицу

данных калориметрического измерения теплот сгорания модификаций углерода, полученных различными авторами (таблица).

Значения теплот сгорания алмаза, графита и аморфного углерода по данным различных авторов [32]:

1 – P. Favre, J. Silbermann; 2 – W. Roth, H. Wallasch; 3 – T. Andrews; 4 – E. Petersen; 5 – M. Berthelot, A. Petit; 6 – P. Grassi; 7 – C. Despretz; 8 – P. Dulong; 9 – J. Thomson; 10 – J. Mellor; 11 – M. Mixter.

Источ- ник	ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ					
	Алмаз		Графит		Аморфный углерод	
	кал/г	ккал/моль	кал/г	ккал/моль	кал/г	ккал/моль
1	7824	93,98	7797-7762	93,65-93,23	8080-8040	97,05-96,57
2	7869	94,52	7865-7830	94,47-94,05		
3	7678	92,22	7778	93,42	8080-7678	97,05-92,22
4	7763- 7872	93,24-94,55	7773	93,36		
5	7852	94,31	7893	94,81	7854-8130	93,34-97,65
6			7883	94,68		
7					7912	95,03
8					7288	87,54
9					8072	96,96
10	7854	94,34				
11					7894	94,82
	7852	94,31	7893	94,81	8130	97,65

Автор справочника [32] рекомендует для термодинамических расчетов данные, соответствующие в таблице источнику 5. Если данные источников 5 и 3 при использовании в расчетах приводят к выводу о метастабильности алмаза при нормальных условиях, то данные источников 1, 2 и 4, наоборот, свидетельствуют о метастабильности графита. Очевидно, что построение столь фундаментальных выводов, основанное только на калориметрических измерениях теплот сгорания алмаза и графита, выглядит не очень убедительно. Но дело не только в этом.

Рассчитывая значение теплоты превращения графита в алмаз по рекомендованным в справочнике [32] данным (0,5 ккал/моль) и подставляя его в соответствующее уравнение, можно вслед за другими авторами [17, 30] вычислить, что давление превращения графита в алмаз при нормальной температуре составит ≈ 16000 кГс/см² ($1,6 \times 10^9$ Па). Но таким же путем можно рассчитать давление превращения в алмаз при нормальной температуре и аморфного углерода, и даже кокса. При этом нет необходимости уточнять рентгеновскую плотность и значение энтропии этих веществ, так как по современным представлениям они тоже являются графитом, но имеют «мелкокристаллическую» структуру [12].

Теплота превращения аморфного углерода в алмаз, рассчитанная по таблице, составит 3,34 ккал/моль, откуда давление его превращения в алмаз $\approx 80000 \text{ кГс/см}^2$ ($8 \times 10^9 \text{ Па}$).

Формула Д.И. Менделеева [8, с.31], показывает зависимость теплоты сгорания углеродистого вещества от содержания в нем углерода, водорода, кислорода и серы:

$$Q = 81[C] + 300[H] - 26([O] - [S]).$$

Пользуясь этой формулой, можно рассчитать теплоту сгорания, например, нефтяного кокса, имеющего состав (%): С 94,0; Н 2,7; О 2,1; S 0,8 [15]. Расчетная теплота сгорания нефтяного кокса составит 8390 кал/г или 100,77 ккал/моль. Следовательно, теплота превращения нефтяного кокса в алмаз составляет 6,46 ккал/моль, а давление превращения его в алмаз достигает значения $\approx 150000 \text{ кГс/см}^2$ ($1,5 \times 10^{10} \text{ Па}$).

Однако при синтезе алмаза из графита, кокса и аморфного углерода условия превращения в алмаз практически не отличаются, так что подобное термодинамическое обоснование барофильности алмаза трудно назвать безупречным. Это было понятно автору [33], рассуждавшему о сомнительной правомерности применения классических представлений полиморфизма к алмазу и графиту.

Почему же синтез алмаза из графита осуществляется именно в устройствах высокого давления?

На рис. 3 изображен фрагмент устройства высокого давления типа «наковальни». Реакционный контейнер устройства изготавливается из пиррофиллита или литографского камня и имеет дополнительное уплотняющее кольцо. На матрицах имеются соответствующие кольца – тороиды, а также клиновидные зазоры в местах сочленения твердосплавных матриц со стальными поясами [2].

При осевом сжатии реакционной камеры материал уплотнения (пиррофиллит), растекаясь, попадает в клиновидный зазор между пуансонами, что приводит к заклиниванию или упору самих пуансонов. Естественно, что после упора пуансонов дальнейшее увеличение давления в реакционной камере за счет усилия пресса становится невозможным.

Таким образом, давление, создаваемое усилием пресса, раскладывается на давление заклинивания пуансонов и давление обжатия исходной шихты:

$$P_{\text{пресса}} = P_{\text{упора}} + P_{\text{обжатия}}$$

При этом совершенно неясно, какая часть усилия пресса играет основную роль в синтезе алмаза из графита: давление на шихту или давление упора, приводящее к герметизации реакционной камеры и, соответственно, к возможности осуществления в ней газофазных химических процессов, на ведущую роль которых при образовании алмаза из графита указывал еще Г.Б. Бокий [1].

В качестве аналога можно привести технологический процесс, весьма далекий от синтеза алмаза. При производстве силикатного кирпича осуществляется его пропарка в специальных автоклавах при температуре 174°C и давлении 8×10^5 Па [13]. Вряд ли кто-нибудь из специалистов по строительным материалам будет утверждать, что для формирования структуры кирпича при обжиге необходимо высокое давление. По существующей технологии имеется необходимость нагрева изделий в герметичном объеме в атмосфере водяного пара при определенной температуре (174°C), при этом, согласно уравнению газового состояния, неизбежно возрастает давление, но параметром процесса никак не является.

Возможно, что основной параметр синтеза алмаза из графита – его мгновенный нагрев в герметичном объеме. Косвенно подтверждает такое предположение тот факт, что нагрев графита с высокой скоростью вне герметичного объема, например, мгновенный нагрев до температуры $\approx 3500^\circ\text{C}$ при сжигании в электрической дуге, приводит к образованию другой аллотропной модификации углерода – фуллерита [11].

Согласно предлагаемой модели газофазного образования природного алмаза, для превращения газообразных соединений углерода в алмаз при мгновенном росте температуры появляется такой критерий алмазообразования, как градиент температуры. Таким образом, и теоретическое обоснование барофильности алмаза, и синтез алмаза из графита в устройствах высокого давления являются в определенной степени случайным направлением в развитии представлений о генезисе алмаза.

Уже сейчас метод газофазного синтеза алмазов, описанный в [10], позволяет обосновать дискретность алмазообразования в кимберлитах [7], ведь в этом способе сначала из газовой фазы синтезируется множество мелких алмазов, а потом они наращиваются из той же газовой фазы до крупных монокристаллов.

Уже сейчас интерпретация модели газофазного образования алмаза применительно к кимберлитовым трубкам позволяет говорить о низкотемпературном характере кимберлитовой магмы (наличие алмаза при полном отсутствии графита указывает на температурный интервал 600–1000°C), что согласуется с данными [7] по кристаллизации основных минералов кимберлитов (флогопит, клинопироксен, перовскит, титаномagnetит, апатит).

Выводы

1. Превращение графита в алмаз определяется не только давлением и температурой, но также очень высокой скоростью нагрева.

2. Синтез алмаза и графита из газообразных углеводородов осуществляется при низком давлении и практически при одних и тех же температурах, но мгновенный нагрев уг

леводородов приводит к росту алмаза, а медленный нагрев – к пиролизу с образованием графита.

3. Парагенезис алмаза и графита в метеоритах определяется параллельно идущими процессами мгновенного нагрева и пиролиза абиогенных углеводородов.

4. Алмазоносность метаморфических пород можно обосновать шоковым нагревом углеводородов, связанным с «пропариванием» и метасоматической переработкой осадочных пород при внедрении интрузивов.

5. Образование кимберлитовых алмазов возможно при мгновенном нагреве углеводородов, при этом отсутствие в кимберлитах графита свидетельствует о низкотемпературном характере кимберлитовой магмы.

6. Для образования алмаза из любых углеродсодержащих веществ необходим их мгновенный нагрев, предполагающий наличие градиента температуры. В мантии такого градиента нет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г.Б., Волков А.И. К вопросу о механизме образования искусственных алмазов из графита в присутствии металлов // Кристаллография. 1969. Т. 14. В.1. С. 65–71.

2. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследовании твердого тела. М.: Мир, 1972. 372 с.

3. Васильев В.Г., Ковальский В.В., Черский Н.В. Происхождение алмазов. М.: Недра, 1968. 262 с.

4. Вдовыкин Г.П. Углеродистое вещество метеоритов. М.:Наука, 1967. 272с.

5. Вдовыкин Г.П. Алмазы в метеоритах. М.: Наука, 1970. 128 с.

6. Галимов Э.М., Прохоров В.С., Федосеев Д.В., Варнин В.П. Гетерогенные изотопные эффекты по углероду при синтезе алмаза и графита из газа // Геохимия. 1973. №3. С. 416–425.

7. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 245 с.

8. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива. М.: Metallurgizdat, 1963. 598 с.

9. Дигонский В.В., Дигонский С.В. Закономерности образования алмаза. С-Пб.: Недра, 1992. 224 с.

10. Дэйвис Дж. Алмазный век грядет // Популярная механика. 2004. Июнь. С. 22–28.

11. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // Соросовский образовательный журнал. 1996. №2. С. 51–56.

12. Касаточкин В.И. Переходные формы углерода // Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969. С.7–16.
13. Комар А.Г. Строительные материалы и изделия. М.: Высшая школа, 1971. 560 с.
14. Корсаков А.В., Шацкий В.С. Механизм образования алмазов в графитовых "рубашках" в метаморфических породах сверхвысоких давлений // Докл. РАН. 2004. Т. 399. №2. С. 232–235.
15. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. М.:Химия, 1966. 172 с.
16. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М., Надеждина Е.Д., Шуколюков Ю.А. Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный Мир, 1999. 228 с.
17. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. 1939. Т. 8, №10. С. 1519–1527.
18. Маракушев А.А. К проблеме флюидного режима образования алмазоносных пород // Геология рудных месторождений. 1981. Т. 203. № 4. С.3–17.
19. Маракушев А.А., Безмен Н.И., Мальков Б.А. К проблеме генезиса алмазов // Минералогический журнал. 1980. Т.2. №5. С. 3–11.
20. Маракушев А.А., Перцев И.Н., Зотов И.А., Панеях Н.А., Черенкова А.Ф. Некоторые петрологические аспекты генезиса алмаза // Геология рудных месторождений. 1995. Т. 37. №2. С. 105–121.
21. Маракушев А.А., Сан Лонкан, Панеях Н.А., Зотов И.А. Гетерогенная природа метаморфических комплексов Кокчетав (Казахстан) и Дабешаня (Китай) // Бюлл. МОИП. Отд. Геологии. 1998. Т. 73. В.3. С. 3–9.
22. Никольский Н.С. Флюидный режим эндогенного минералообразования. М.: Наука, 1987. 199 с.
23. Петров В.С. Генетическая связь алмазов с карбонатами кимберлитов // Вестн. МГУ. Серия биологии, почвоведения, геологии, геофизики, 1959. В.2. С. 37–42.
24. Портнов А.М. Самоокисление мантийного флюида и генезис алмазов кимберлитов // Докл. АН СССР. 1982. Т.267. №4. С. 942–945.
25. Руденко А.П., Кулакова И.И. Условия образования кимберлитовых алмазов и проблема алмазоносности с точки зрения теории открытых каталитических систем // Геохимия. 1989. №7. С. 961–972.
26. Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л. Химический синтез алмаза. Аспекты общей теории // Успехи химии, 1993. Т. 62. №2. С. 99–117.
27. Соболев Н.В., Томиленко А.А., Шацкий В.С. Условия метаморфизма пород Зерендинской серии Кокчетавского массива // Геология и геофизика. 1985. №4. С. 55–58.

28. Федосеев Д.В., Галимов Э.М., Варнин В.П., Прохоров В.С., Дерягин Б.В. Фракционирование изотопов углерода в процессе физико-химического синтеза алмаза // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. №6. С. 1149–1151.

29. Шацкий В.С., Соболев Н.В. Некоторые аспекты генезиса алмазов в метаморфических породах // Докл. РАН. 1993. Т.331. №2. С. 217–219.

30. Berman R., Simon F. On the graphite – diamond equilibrium // Zeitschrift fur Electrochemie. 1955. V. 59. №5. P. 333.

31. Bundy F.P., Strong H.M., Wentorf R.H. Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth // Chemistry and physics of carbon. 1973. V.10. P. 213.

32. Mellor J.W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. London, 1946. V.5. P. 765.

33. Rodewald H.I. Zur Genesis des Diamanten // Chimia. 1960. №14., P. 83.

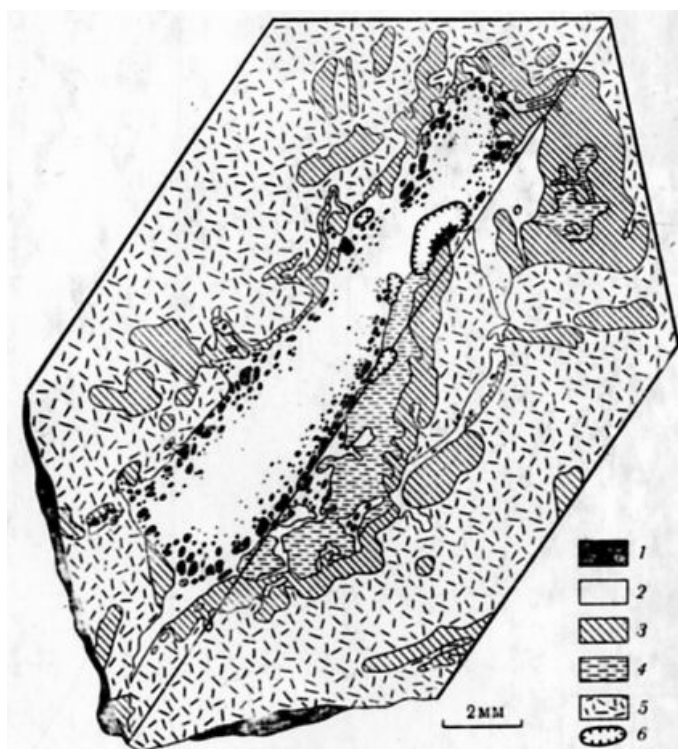


Рис. 1 Зерна алмаза в троилит-графитовом нодуле метеорита Каньон-Дьябло [5]

1 – алмаз; 2 – смесь: троилит + графит + алмаз; 3 – когениит;

4 – шрейберзит; 5 – камасит; 6 – пустотки

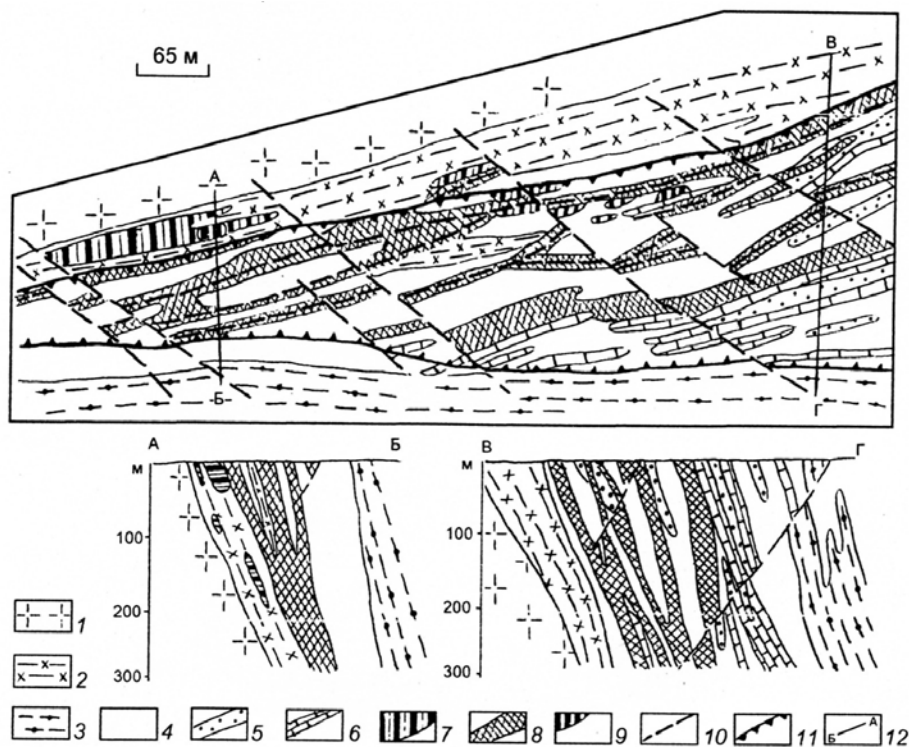


Рис. 2 Геологическое строение рудной зоны Кумдыкольского месторождения [16]
 1 – гранат-мусковитовые лейкократовые граниты; 2 – породы инъекционной зоны и гранитные инъекции в рудной зоне; 3 – мигматиты; 4 – гранат-биотитовые гнейсы и их метасоматически переработанные разности (I тип руд); 5 – биотит, пироксен и амфибол-кварцевые породы (II второй тип руд); 6 – флогопит-пироксен-карбонатные и другие карбонатные породы (III третий тип руд); 7 – пироксеновые и гранат-пироксеновые породы (IV тип руд); 8 – породы сложного минерального состава (V тип руд); 9 – эклогиты; 10 – разрывные нарушения; 11 – границы рудной зоны; 12 – линии разрезов

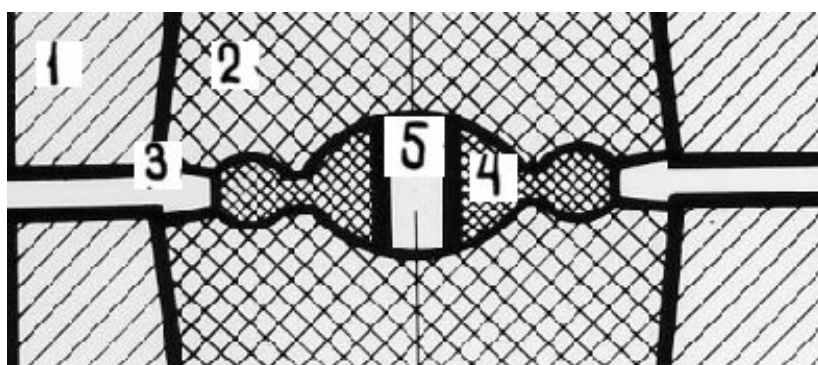


Рис.3. Фрагмент устройства высокого давления типа «наковальни с лункой» [2]
1 – упрочняющее стальное кольцо; *2* – твердосплавная матрица; *3* – клиновидный зазор;
4 – реакционный контейнер с уплотняющим кольцом; *5* – реакционный объем.

В.К. ГАРАНИН, С.В. ДИГОНСКИЙ, Г.П. КУДРЯВЦЕВА

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА В АСПЕКТЕ ЕГО СИНТЕЗА

Статья 3. Некоторые особенности синтеза алмаза из графита

Рассмотрены различные аспекты синтеза алмаза из графита в условиях его гидравлического сжатия, воздействия электрического разряда, лазерного луча и индукционного нагрева. Сравнительный анализ основных способов получения алмаза из графита показал спорность вопроса о барофильности природного алмаза.

1. Синтез алмаза в условиях электрического разряда

Синтез алмаза в условиях гидравлического сжатия всегда происходит при мгновенном нагреве исходного графита до температуры процесса (1100–1200 °С), однако этот факт долгое время оставался незамеченным, а резкий подъем температуры достигался подбором соответствующей электрической мощности [11]. Усовершенствование способов синтеза алмаза привело к тому, что ускоренный нагрев шихты в условиях гидравлического сжатия стал целенаправленным, в частности, с применением электрического разряда [13].

Автор патента [13] считает, что алмазы в метеоритах образуются вследствие их мгновенного нагрева до температуры белого свечения при вхождении метеоритов в верхние слои атмосферы Земли и последующего быстрого охлаждения. На основании этого в [13] предлагается способ, с помощью которого можно имитировать процесс образования алмаза в приповерхностной части метеоритов путем воздействия на графит всестороннего высокого давления и его мгновенного нагрева электрическим током, причем, согласно изобретению, для нагревания применяется кратковременный электрический разряд конденсаторов такой мощности, что подлежащий кристаллизации углерод испаряется.

Принципиальная схема устройства для получения алмаза по патенту [13] представлена на рис. 1.

Графитовая таблетка *1* помещается в камеру высокого давления, состоящую из внутреннего корундового цилиндра *2*, промежуточного корундового цилиндра *3*, а также внешнего стального цилиндра *4*. Камера давления одевается на закрепленный на стене *7* твердосплавный пуансон *6*, совпадающий с внутренним диаметром корундового цилиндра *3*, причем конец пуансона *6а* входит в корундовый цилиндр *2*. В открытый конец корундового ци

линдра 3 вводится другой твердосплавный пуансон 5, конец которого 5а входит в корундовый цилиндр 2. Таблетка графита подвергается сжатию давлением 10 ГПа. Батарея конденсаторов высокого напряжения 10 заряжается от генератора 11, для чего контакт 9 замыкается с контактом 12. После зарядки батареи конденсаторов замыкаются контакты 8 и 9, так что электрическая цепь батареи оказывается замкнутой на графит 1. Батарея конденсаторов подбирается так, чтобы она воспринимала напряжение от 100 до 200 кВ и обладала энергией примерно 50 000 Дж. При разряде батареи графитовая таблетка нагревается в течение 10^{-6} с до температуры сублимации углерода (4100 °С).

В описанном способе синтеза алмаза [13] электрический разряд применяется только для нагрева графита в условиях его гидравлического сжатия.

Автор другого патента [4] полагает, что при синтезе алмаза с помощью электрического разряда возможно не только создание высокой температуры, но и достижение сверхвысоких давлений. Согласно патенту [4] алмаз можно получать без применения гидравлических прессов, исключительно под действием очень сильного электрического разряда, действующего на вещество, способное при нагреве выделять графит или аморфный углерод, помещенное в реакционную камеру, стенки которой предварительно доведены до температуры около -50°C . Энергия разряда в несколько десятков тысяч джоулей приводит не только к нагреву графита, но также несет и мощную ударную волну, т.е. очень высокое давление.

Схема устройства для синтеза алмаза по патенту [4] приведена на рис.2.

Цилиндрический блок *A* из замороженной и охлажденной примерно до -50°C воды имеет в центре цилиндрический канал диаметром около 10 мм. С концов этого канала в блок *A* погружены два графитовых электрода *B* и *C* с уплотняющими соединениями *D* и *E*. Электроды *B* и *C* разделяет пространство *F* высотой 20 мм, представляющее реакционную камеру. Два диска *G* и *H* из прочного изолирующего материала вставляются на выступающую часть электродов и стягиваются болтами, что обеспечивает герметичность устройства. После введения нижнего электрода в пространство *F* помещают вещество, выделяющее при нагреве графит или аморфный углерод.

Автор [13] убежден, что сверхвысокие давления при синтезе алмаза создаются гидравлическим сжатием, поэтому рассматривает электрический разряд только как способ нагрева графита. В [4] электрический разряд используется и для нагрева, и для создания сверхвысокого давления на графит.

Таким образом, патенты [13, 4], привели к эволюции в развитии процесса синтеза алмаза: сначала мгновенный нагрев графита с помощью электрического разряда осуществлял

ся в условиях его гидравлического сжатия [13], затем оказалось, что при мгновенном нагреве графита электрическим разрядом отпадает необходимость в его гидравлическом сжатии [4].

2. Синтез алмаза в условиях воздействия луча лазера

Дальнейшие исследования показали, что синтез алмаза из графита может быть осуществлен не только с применением электрического разряда, но и при воздействии лазерного луча, так как поглощение графитом энергии луча мощного лазера позволяет достигнуть благоприятных для образования кристаллов алмаза температур и давлений.

На рис. 3 схематично изображена конструкция установки для синтеза алмаза, в которой луч лазера фокусируется на содержащей включения графита стеклянной пластине, расположенной в фокальной плоскости оптической системы лазера таким образом, что включения графита попадают в фокус этой системы [25].

В этом эксперименте по синтезу алмаза удалось количественно оценить давление на графит, так как стеклянная пластина, подвергнутая интенсивному сжатию в фокусе лазерного луча, сохранялась в таком состоянии и после прекращения действия лазера.

Если давление при синтезе алмаза с применением электрического разряда оценивалось приблизительно, как соответствующее мощной ударной волне [4], то в [25] четко определено, что давление превращения графита в алмаз не превышает 1 ГПа.

Исходя из фазовой диаграммы состояния углерода, этого давления недостаточно для превращения графита в алмаз. Но именно рассмотренный способ получения алмаза, в котором нагрев исходного графита лучом лазера осуществляется до температуры в несколько тысяч градусов за время, измеряемое несколькими микросекундами, – наиболее яркий пример мгновенного нагрева как параметра, необходимого для синтеза алмаза.

3. Синтез алмаза в условиях индукционного нагрева

Автор данного способа получения синтетических алмазов [26] исходил из предположения, что алмаз может быть получен при обеднении металлом некоторых карбидов, образующихся при введении в цинк-алюминиевый расплав графита совместно с металлами V, VI или VIII групп периодической системы элементов.

Конструкция реакционного устройства для получения алмазов по данному способу представлена на рис. 4. Плавильная печь состоит из индуктора 1, теплового экрана 4, изготовленного из оксида бериллия, окружающего танталовый нагреватель 3, внутрь которого помещен плавильный тигель 8 из оксида бериллия, установленный на блок из стекловидного

графита 9. Тигель содержит форму 7 из цинк-алюминиевого сплава, стекловидный графит 5 и металл 6, принадлежащий к V, VI или VIII группам периодической системы. Камера 2 и объем кварцевой футеровки 10 заполняются при атмосферном давлении аргоном.

Смесь, состоящая, например, из 2.1 г графита и 1.4 г порошкообразного ванадия, помещается в форму из цинк-алюминиевого сплава, в котором соотношение цинка и алюминия 10:1. Температура повышается примерно до 1650 °С, при которой металлическая форма плавится и образует расплав. Такая температура поддерживается в течение 6 ч, для того чтобы карбид, который может образоваться при температурах ниже 1100 °С, разложился.

Размеры кристаллов алмаза, полученных таким путем, зависят от времени охлаждения печи: чем больше время охлаждения, тем крупнее алмазы.

В описанном способе, на первый взгляд, вообще отсутствуют параметры синтеза алмаза из графита. Но если их искать, то можно заметить, что тигель с шихтой нагревается до температуры 1650 °С не в муфельной или шахтной, а в индукционной печи. В таких условиях цинк-алюминиевый сплав, а затем расплав, играет роль сердечника, воспринимающего электрическую нагрузку от индуктора, мгновенно нагревается и обеспечивает необходимую скорость роста температуры для превращения графита в алмаз.

4. Синтез алмаза в условиях гидравлического сжатия

Несмотря на всеобщее признание решающей роли в этом процессе сверхвысоких давлений, графит ни при каких практически достигнутых прессовых давлениях не превращается в алмаз без применения высоких температур.

Более того, обычный графит с плотностью 1.65 г/см³ ни при каком давлении не превращается не только в алмаз, но даже в графит с расчетной плотностью 2.265 г/см³, хотя химическим газофазным осаждением легко получается графит с плотностью 2.26 г/см³ [14].

По нашему мнению, это объясняется конструкцией устройств высокого давления, используемых для синтеза алмаза при гидравлическом сжатии, а точнее конструкцией системы уплотнения. Как мы уже отмечали в [12] при осевом сжатии устройства высокого давления типа «наковальни» материал уплотнения (пирофиллит, литографский камень), растекаясь, попадает в клиновидный зазор между пуансонами, что приводит к их заклиниванию или упору. Естественно, что после упора пуансонов дальнейшее увеличение давления в реакционной камере за счет усилия прессы невозможно.

Тот факт, что заклинивание пуансонов при сжатии реакционной ячейки действительно имеет место, подтверждается простейшим экспериментом.

Реакционный контейнер с рабочим объемом 0.6 см^3 , изготовленный из литографского камня, помещается в устройство типа «наковальни», которое сжимается гидравлическим прессом ДО–137, развивающим усилие в 500 т. Хотя сжатие подвергается пустой реакционный контейнер, не снабженный нагревателем и шихтой, но электрическая цепь остается разомкнутой в результате заклинивания пуансонов. После извлечения контейнера можно наблюдать, что в реакционной камере сохраняется пустота, имеется лишь небольшое количество рассыпавшегося (непрессованного) порошка литографского камня.

Можно ли при этом говорить о сверхвысоком давлении на шихту в реакционной камере устройства типа «наковальни»?

Как отмечал Г.Т. Холл [28], материал уплотнения (реакционного контейнера) должен свободно вытекать в зазор между пуансонами, но что-то должно препятствовать его вытеканию. В устройстве типа «наковальни» таким препятствием на пути вытекания уплотнения служит клиновидный зазор в местах сочленения твердосплавных матриц со стальными поясами. В устройстве типа «belt» [1] аналогичную функцию выполняет металлический конус, расположенный между коническими прокладками из пиррофиллита, который позволяет разделить зазор между пуансоном и матрицей на два отдельных зазора меньшей величины, увеличивая трение и препятствуя вытеканию материала уплотнения.

Но в устройстве типа «belt», как и в устройстве типа «наковальни», препятствие вытеканию уплотнения неизбежно ведет к заклиниванию или упору пуансонов, то есть, давление, создаваемое усилием пресса, раскладывается на давление заклинивания пуансонов и давление обжатия исходной шихты [12].

Так как заклинивание пуансонов на матрицу в устройстве типа «belt» приводит к образованию полностью жесткой конструкции, то появляется возможность создания многокамерного устройства (в виде нескольких устройств типа «belt», расположенных вертикально одно на другом), не требующего для функционирования увеличения мощности прессовых установок [24].

Необходимость усовершенствования реакционного контейнера устройства «belt» связана с синтезом крупных монокристаллов алмаза, решающим фактором получения которых является увеличение продолжительности синтеза алмаза до нескольких суток [3, 6, 21, 22]. Поскольку графитовые нагреватели не могли обеспечить подобную длительность нагрева, то для этой цели использовались оксидные нагреватели как, например, в патенте [27], из которого позаимствована схема загрузки устройства типа «belt», представленная на рис. 5.

Танталовые диски 3, используемые в качестве токоподводов, находятся в контакте не только с графитом реакционной смеси 4, но и с окружающим его кольцом 8, изготовленным

из спеченного оксида тория. С торцами пуансонов 1 контактирует и кольцо 7 из спеченного оксида магния, с которым соприкасается кольцеобразный спеченный оксид алюминия 6.

Существует определенный уровень электрической мощности и соответствующая ему скорость нагрева графита, когда последний не только нагревается сам, но и успевает нагреть до высокой температуры окружающие оксиды, которые при этом становятся электропроводными [23] и в дальнейшем могут служить в качестве нагревательных элементов, обеспечивая длительный нагрев реакционной камеры.

Конечно, оксиды по высокотемпературным электрическим и теплофизическим характеристикам не равноценны, поэтому в схеме загрузки устройства «belt» (рис. 5) каждому из них принадлежит определенное место.

При этом есть принципиально важная, общая для всех оксидов характеристика: при сравнительно высокой прочности всем им свойственна низкая ударная вязкость или высокая хрупкость как при комнатной, так и при повышенной температурах, т. е. они лишены пластичности и текучести. В связи с этим оксиды, из которых собран реакционный контейнер (рис. 5), не могут выполнять функцию среды, передающей давление.

Первоначально реакционная ячейка устройства типа «belt» полностью изготавливалась из пластичного пирофиллита и могла выполнять основную функцию, определенную для нее Г.Т. Холлом [28] – передавать давление на шихту, однако в дальнейшем свойства реакционной ячейки изменились. Конические прокладки, выполняющие функции заклинивания пуансонов и герметизации реакционного объема, по-прежнему состоят из двух слоев пирофиллита, разделенных конусом из мягкого металла, но реакционный контейнер лишился пластичности, приобрел хрупкость и стал непригоден для работы в условиях сжатия.

Таким образом, совершенствуя процесс синтеза алмаза в условиях гидравлического сжатия и электрического нагрева исходных веществ в устройстве типа «belt», технологи лишили передающую давление твердую среду не только свойства электроизолятора, но и основного ее свойства – среды, передающей давление.

Синтез алмаза в многопуансонном кубическом устройстве, впервые осуществленный Б. Платеном и шведской компанией ASEA [5], в значительной степени усовершенствован российскими учеными в беспрессовом аппарате «разрезная сфера» [18, 19, 20].

В этом аппарате сферический многопуансонный блок состоит из восьми стальных секторов внешней ступени, образующих внутри октаэдрическую полость, в которую помещены шесть твердосплавных пуансонов, образующих в центре рабочую камеру в форме куба с объемом $10\text{--}5\text{ см}^3$, в которой развивается давление $5\text{--}8\text{ ГПа}$ [18].

В [19] авторы отмечают, что нагрузка рабочего объема осуществляется по трем направлениям, а преимущества многопуансонной аппаратуры и эффективная система деформируемых уплотнений позволяют минимизировать деформацию реакционной ячейки и нагревателя в процессе сжатия.

На рис. 6 представлена заимствованная из [19] схема беспрессового аппарата типа «разрезная сфера» (сжимаемые уплотнительные прокладки между пуансонами внешней ступени 3 и между пуансонами внутренней ступени 4 не обозначены).

Чтобы обеспечить эффективное перемещение пуансонов толщина прокладок между пуансонами должна быть тем больше, чем больше начальные размеры сжимаемого куба в описанном устройстве. Но при большой толщине прокладок неизбежно беспрепятственное вытекание материала в зазор между пуансонами, поскольку пуансоны не оборудованы клиновидным зазором, как в устройстве типа «наковальни», а прокладки не являются составными, как в устройстве типа «belt». В зазор между пуансонами при сжатии устройства материал прокладок будет вытекать до тех пор, пока толщина прокладок не уменьшится настолько, что их трение о поверхность пуансонов станет препятствовать дальнейшему вытеканию.

Опытным путем установлено, что устройства подобного типа эффективно работают при толщине прокладок не более 1 мм, что по существу лишает пуансоны свободного хода, неизбежно заклинивая их в самой начальной стадии сжатия. Поэтому нельзя не согласиться с автором [5], считавшим, что в многопуансонном кубическом устройстве значительная часть нагрузки приходится на прокладки. Это позволяет легко осуществить герметизацию реакционного объема величиной в десятки и даже сотни миллилитров, но при этом толщина сжимаемых прокладок не позволяет осуществить необходимое сжатие реакционной ячейки.

На рис. 7 представлена заимствованная из [20] схема ячейки высокого давления беспрессового аппарата типа «разрезная сфера».

Кубическая реакционная ячейка, выполненная из тугоплавких оксидов, при этом необходимость нагрева до высоких температур оксида, играющего роль нагревателя длительного действия, здесь еще более наглядна. Трубчатый графитовый нагреватель 3 в данном случае находится в непосредственном контакте только с выполненной из MgO внутренней оксидной изоляцией 9, отделяющей нагреватель 3 от нагреваемых шихтовых материалов 5, 7.

Как уже говорилось, реакционная ячейка, изготовленная из тугоплавких оксидов, лишена пластичности и не может играть роль среды, передающей давление на шихту. И это не удивительно, так как сущность давления и передающей его твердой среды в процессе синтеза алмаза в устройствах различных типов изначально определена неверно.

Что же касается методов косвенного измерения давления в реакционной ячейке в условиях гидравлического сжатия, то калибровка шкалы давления в устройствах для синтеза алмаза осуществляется по установленным П. Бриджменом [5] и уточненным Дж. Кеннеди и П. Ламори [16] полиморфным превращениям некоторых металлов, возникающим при сверхвысоких давлениях при нормальной температуре и фиксируемым по изменению электросопротивления таких металлов. При этом установленные в качестве реперных значения давления полиморфного превращения, например, бария имеют значительные расхождения по данным П. Бриджмена (8 ГПа) и Дж. Кеннеди и П. Ламори (6 ГПа).

Однако дальнейшие исследования показали, что степень или полнота полиморфного превращения реперных металлов определяется не только воздействием сверхвысоких давлений, но зависит также от типа и конструкции устройства высокого давления, от объема и материала передающей давление реакционной ячейки и даже от диаметра используемого стержня реперного металла [2, 7, 8, 9]. Это влияние в некоторых случаях настолько сильное, что замедляет полиморфное превращение металла при сверхвысоких давлениях или, наоборот, способствует ему при умеренных давлениях.

Достаточно наглядное подтверждение, на наш взгляд, указанное обстоятельство получило в исследованиях на установке высокого давления типа поршень – цилиндр по полиморфному превращению висмута в различных твердых средах, таких как пирофиллит, AgCl , BN , MoS_2 , ZnO и Fe_2O_3 [28].

На рис. 8 приведены результаты измерений для сжатых порошков AgCl , BN , MoS_2 , ZnO и Fe_2O_3 и для естественных блоков пирофиллита (данные для ZnO и Fe_2O_3 получены путем экстраполяции). Очевидно, что полиморфное превращение висмута в зависимости от среды, в которую он помещается, происходит при различных давлениях, а при использовании в качестве передающей давление среды ZnO и Fe_2O_3 совсем не наблюдается или происходит при введении примеси MoS_2 . Во всяком случае можно констатировать, что вещества, используемые для калибровки шкалы сверхвысоких давлений в устройствах для синтеза алмаза, отражают не только воздействие на них сверхвысоких давлений, но и характеризуют окружающую среду, как фактор, влияющий на полиморфные превращения.

Таким образом, поскольку полиморфное превращение вещества зависит от целого ряда факторов, оно не может однозначно определять давление в том или ином устройстве высокого давления. Кроме того, калибровка различных устройств по давлению проводится при комнатной температуре, а синтез алмаза осуществляется при температурах в пределах от 1200 до 4000 °С, что вносит дополнительную неопределенность в шкалу давления. Заметим также, что исследователи в области синтеза алмаза первоначально исходили из соображений,

что превращение графита в алмаз в устройствах высокого давления происходит в твердой фазе. Однако в настоящее время предпочтение отдается возможности кристаллизации алмаза из расплава металла-катализатора или из газовой фазы. Совершенно очевидно, что давления в системе, состоящей, с одной стороны, из твердых, а с другой, из жидких или газообразных веществ, не могут быть одинаковыми во всех частях системы.

В связи с трактовкой превращений твердых веществ при сверхвысоких давлениях как полиморфных, следует обратить внимание на условия образования плотной модификации диоксида кремния – коэсита, имеющего габитус роста подобный слюде и нерастворимого в плавиковой кислоте даже при длительном нагревании [10, 17].

В одном случае коэсит, имеющий плотность 3.01 г/см^3 (плотность кварца 2.66 г/см^3), синтезировался из различных компонентов при высоких давлениях и температурах. Самая подходящая реакционная смесь, состоящая из сухого метасиликата натрия и диаммонийфосфата в равных количествах, нагревалась в течение 15 ч до $750 \text{ }^\circ\text{C}$ при давлении 3.5 ГПа.

В другом случае коэсит синтезировался из кварца при температуре $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 9 ГПа, однако в присутствии минерализаторов, таких как H_2O , H_3BO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, параметры синтеза коэсита составляли $750\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ и $2\text{--}3.5$ ГПа.

Это означает, что в случае, когда коэсит образуется из метасиликата натрия Na_2SiO_3 и диаммонийфосфата $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, имеет место не полиморфное превращение кварца в коэсит, а химический синтез нового вещества. С другой стороны, в процессе образования коэсита из кварца несомненно участие таких веществ, как H_2O , H_3BO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, поскольку с их помощью удастся резко снизить параметры образования коэсита.

Но возникает вопрос, если в результате применения таких веществ, как H_2O , H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, давление, при котором кварц превращается в коэсит, может быть снижено с 9 до 2 ГПа, то не существует ли других, более активных химических реагентов, которые позволили бы снизить давление синтеза коэсита вплоть до нормального. На этот вопрос, на наш взгляд, нельзя ответить отрицательно.

Таким образом, косвенные измерения давления в реакционной ячейке, основанные на изменении электросопротивления отдельных веществ при их полиморфном превращении, не могут однозначно свидетельствовать об истинном давлении синтеза алмаза из графита.

Можно полагать, что дальнейшее развитие газофазного синтеза алмаза в промышленном масштабе [15] будет способствовать окончательному признанию термодинамической стабильности алмаза при нормальных условиях и положит конец представлениям об исключительно барофильной природе алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Банди Ф.П. Синтез алмаза // Патент США № 2947611 от 02.08.60. Заявл. 06.01.58.
2. Банди Ф.П., Венторф Р.Г.. Прямое превращение гексагонального нитрида бора в более плотные формы // *Jour. Phys. Chem.* 1963. V. 38. N 5.
3. Банди Ф.П., Стронг Г.М., Венторф Р.Г. Методы и механизм искусственного выращивания алмазов // *Chem. and Phys. of Carbon.* 1973. V.10. P. 213–265.
4. Бланк М. Способ получения алмаза // Патент Франции № 1456871 от 19.09.66. Заявл. 15.09.65.
5. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследовании твердого тела. М.: Мир, 1972. 372 с.
6. Венторф Р.Г. Некоторые исследования скорости роста алмаза // *Jour. Phys. Chem.* 1971. V.75. N 12. P. 1833–1837.
7. Верещагин Л.Ф., Семерчан А.А., Кузин Н.Н., Садков Ю.А. К вопросу о действительном значении величины давления полиморфного превращения в железе // *Докл. АН СССР.* 1969. Т. 185. № 4. С. 785–787.
8. Верещагин Л.Ф., Семерчан А.А., Кузин Н.Н., Садков Ю.А. К вопросу о шкале высоких давлений // *Докл. АН СССР.* 1970. Т. 191. № 3. С. 557–560.
9. Верещагин Л.Ф., Семерчан А.А., Кузин Н.Н., Садков Ю.А. Некоторые данные о работе трехступенчатого аппарата высокого давления с рабочим объемом 100см^3 // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 202. № 1. С. 74–75.
10. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов. М.: Недра, 1968. 402 с.
11. Гаранин В.К., Дигонский С.В., Кудрявцева Г.П. Модели образования природного алмаза в аспекте его синтеза. Статья 1. Модель газофазного образования // *Геология и разведка.* 2006. № 1. С. 20–24.
12. Гаранин В.К., Дигонский С.В., Кудрявцева Г.П. Модели образования природного алмаза в аспекте его синтеза. Статья 2. Гипотезы генезиса алмаза в метеоритах, метаморфических породах и кимберлитах // *Геология и разведка.* 2006. № 2. С. 8–14.
13. Дальберг Р. Способ получения монокристаллов алмаза // Патент ФРГ № 1198322 от 17.02.66. Заявл. 12.05.61.
14. Дигонский В.В., Аварбэ Р.Г., Капралов В.К. Способ получения высокоплотного пирографита // *А.С. СССР* № 23914 от 05.11.62. Заявл. 01.08.61.
15. Дэйвис Дж. Алмазный век грядет // *Популярная механика.* 2004. Июнь. С. 22–28.

16. Кеннеди Дж., Ламори П. Некоторые реперные точки на шкале высоких давлений // Сб. Физика высоких давлений. М.: ИЛ, 1963. С. 313–324.
17. Клебер В., Вильке К.Т. Синтез и кристаллохимия неорганических веществ при высоких давлениях и температурах // *Kristall und Technik*. 1969. V. 4. N 2.
18. Пальянов Ю.Н., Малиновский И.Ю., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И., Годовиков А.А., Соболев Н.В. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера» // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1221–1224.
19. Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Гусев В.А., Рылов Г.М., Соболев Н.В. Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 5. С. 882–906.
20. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах карбонат – углерод в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 12. С. 1780–1792.
21. Стронг Г.М., Хренко Р.М. Дальнейшие исследования скоростей роста и физических свойств алмазов, изготовленных в лаборатории // *Jour. Phys. Chem.* 1971. V.75. N 12. P. 1838–1843.
22. Стронг Г.М., Тафт Р.М. Способ и реакционная камера высокого давления для управления процессом синтеза алмаза на затравочном кристалле алмаза // Патент США № 4034066 от 05.07.77. Заявл. 05.11.73.
23. Техника высоких температур (Под ред. И.Э. Кэмпбелла). М.: ИЛ, 1959. 596 с.
24. Установка высокого давления // Патент Англии № 982093 от 24.04.61. Заявл. 12.05.60.
25. Установка для синтеза алмаза // Патент Англии № 1008618 от 27.10.65 Заявл. 03.07.64.
26. Фуллман Е. Способ получения синтетических алмазов // Патент Франции № 2025100. Заявл. 02.12.69.
27. Хироши И. Метод синтеза крупных алмазов // Патент Японии № 27283 от 13.11.69. Заявл. 16.05.61.
28. Холл Г.Т. Аппаратура высокого давления // Сб. Физика высоких давлений. М.: ИЛ, 1963. С. 145–157.

Список подрисуночных подписей

Рис. 1. Схема устройства для синтеза алмаза с применением гидравлического сжатия и электрического разряда [13]

Рис. 2. Схема устройства для синтеза алмаза с применением электрического разряда [4]

Рис. 3. Схема устройства для синтеза алмаза с применением луча лазера [25]:

1 – источник питания лазера, 2 – лазер, 3 – оптическая система, 4 – излучение, 5 – стеклянная пластина, 6 – включения графита в точке схождения луча

Рис. 4. Схема плавильной печи для получения алмазов при атмосферном давлении [26]

Рис. 5. Схема загрузки устройства высокого давления типа «belt» [27]:

1 – верхний пуансон из твердого сплава, 2 – прокладки из пирофиллита, 3 – кольцо и диск из тантала, 4 – смесь графита и алмаза, 5 – матрица из твердого сплава, 6 – оксид алюминия, 7 – оксид магния, 8 – оксид тория

Рис. 6. Схема беспрессового аппарата типа «разрезная сфера» [19]:

1 – полукорпус, 2 – разъемная муфта, 3 – пуансоны внешней ступени, 4 – пуансоны внутренней ступени, 5 – ячейка высокого давления, 6 – электровводы, 7 – резиновые мембраны, 8 – подача масла, 9 – подача воды для охлаждения

Рис. 7. Схема ячейки высокого давления устройства типа «разрезная сфера» [20]:

1 – контейнер, 2 – термopара, 3 – графитовый нагреватель, 4 – графит, 5 – заправка, 6 – платиновая ампула, 7 – карбонат, 8 – оксид циркония, 9 – втулка из оксида магния, 10 – токоподводы

Рис. 8. Наблюдаемое давление перехода I–II в висмуте в зависимости от коэффициента трения [28]

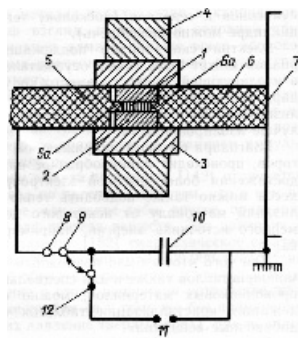


Рис. 1. Схема устройства для синтеза алмаза с применением гидравлического сжатия и электрического разряда [13]

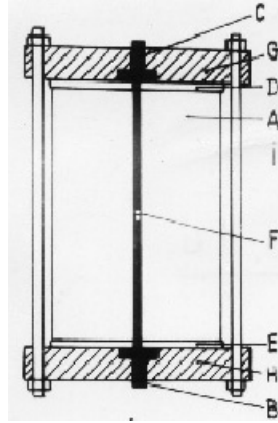


Рис. 2. Схема устройства для синтеза алмаза с применением электрического разряда [4]

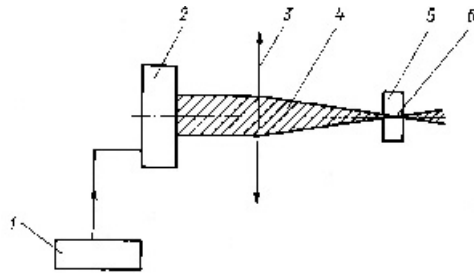


Рис. 3. Схема устройства для синтеза алмаза с применением луча лазера [25]:
 1 – источник питания лазера, 2 – лазер, 3 – оптическая система, 4 – излучение, 5 –
 стеклянная пластина, 6 – включения графита в точке схождения луча

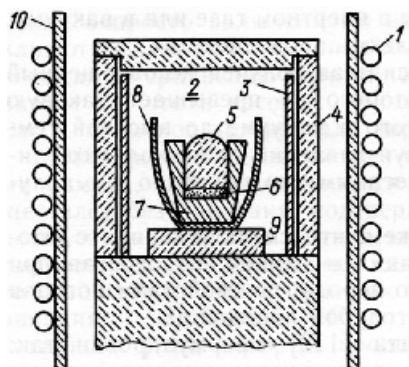


Рис. 4. Схема плавильной печи для получения алмазов при атмосферном давлении [26]

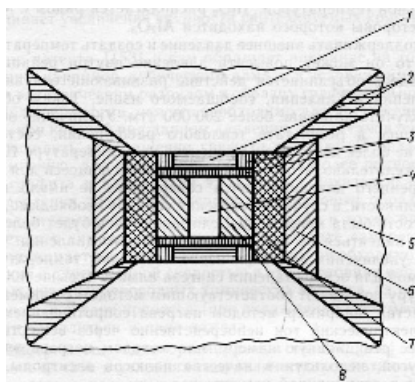


Рис. 5. Схема загрузки устройства высокого давления типа «belt» [27]:

1 – верхний пуансон из твердого сплава, 2 – прокладки из пиррофиллита, 3 – кольцо и диск из тантала, 4 – смесь графита и алмаза, 5 – матрица из твердого сплава, 6 – оксид алюминия, 7 – оксид магния, 8 – оксид тория

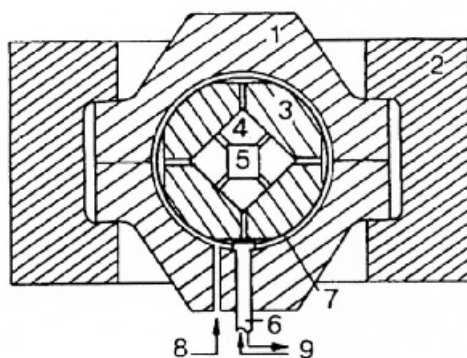


Рис. 6. Схема беспрессового аппарата типа «разрезная сфера» [19]:

1 – полукорпус, 2 – разъемная муфта, 3 – пуансоны внешней ступени, 4 – пуансоны внутренней ступени, 5 – ячейка высокого давления, 6 – электроводы, 7 – резиновые мембраны, 8 – подача масла, 9 – подача воды для охлаждения

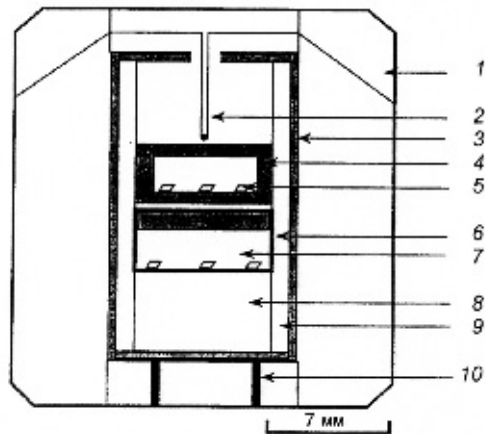


Рис. 7. Схема ячейки высокого давления устройства типа «разрезная сфера» [20]:
 1 – контейнер, 2 – термопара, 3 – графитовый нагреватель, 4 – графит 5 – заправка, 6 – платиновая ампула, 7 – карбонат, 8 – оксид циркония, 9 – втулка из оксида магния, 10 – токоподводы

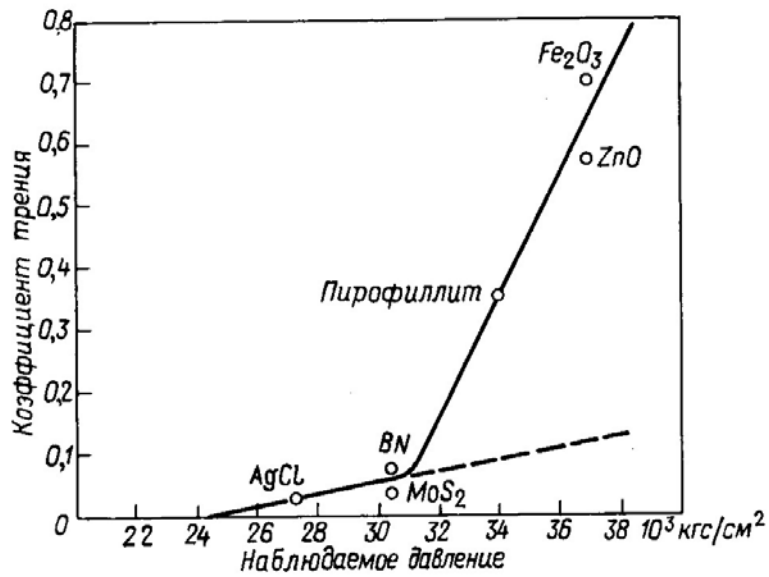


Рис. 8. Наблюдаемое давление перехода I–II в висмуте в зависимости от коэффициента трения [28]