

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ АГРЕГАТОВ В ФЛЮИДИЗИРОВАННЫХ СРЕДАХ

На основании ранее установленных фактов аномального обогащения природных микрополикристаллических алмазных агрегатов оксидом углерода проводится экспериментальное изучение роли флюидонасыщенных алмазобразующих сред в образовании подобных агрегатов при использовании в качестве металла-катализатора железа или его оксидов при давлении 8.0 ГПа и диапазоне температур 1400–1600 °С.

Ключевые слова: алмазные агрегаты, оксид углерода.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2023.248

Особенности сколов микрополикристаллических агрегатов и их синтетических аналогов, показывают, что последние наиболее близки по характеру сколов к природным [1], а мантийные среды кристаллизации алмаза представляют собой насыщенные летучими компонентами расплавы или флюиды [8]. Предполагается, что в природе подобные P-T-условия вполне могут реализоваться, тем более, что синтез поликристаллов не требует длительной выдержки. Более загадочным представляется вопрос о форме углеродной компоненты, которая может превратиться в алмазный поликристалл и какие соединения могут активировать или интенсифицировать этот процесс.

Для давлений в 8.0 ГПа мы имеем информацию о том, что поликристаллы алмаза, синтезированные по обычной схеме из графита разной зернистости наследуют характерные особенности графита, т.е. из более крупнозернистого графита образуются и более крупнозернистые алмазные поликристаллы. При этом, плотный графит, в течение нескольких секунд превращается в алмаз и процесс этот облегчается металлом-катализатором. Можно также допустить, что в природе в зоне карбонадообразования присутствует скопление графита, поскольку эксперименты по термобарической обработке углеводородов при 8 ГПа, показали, что они приобретают структуру графита при температурах порядка 1200°С за короткое время [5]. Таким образом, важным условием для синтеза плотных поликристаллов алмаза необходимо наличие объемных частиц графита.

Основная серия экспериментов проведена при давлении 8.0 ГПа [2-4] в диапазоне температур 1400-1600 °С. Предполагается, что процесс роста карбонадо происходит в нестационарных условиях во время прорыва магмой слоя органического вещества, находящегося в стадии превращения в углерод. Поэтому в наших экспериментах реализован кратковременный процесс образования микрополикристаллических агрегатов (≈ 10 сек). В этом отношении модельные эксперименты не противоречат предположениям, сделанным Джейнсом [7].

В дополнение к традиционному методу синтеза карбонадо с использованием металлического стержня и цельной графитовой заготовки в данной серии опытов использовались гомогенные смеси графитового порошка с различными катализаторами (рис. 1). В качестве базового варианта использовалась смесь графита с порошком железа. Алмазные поликристаллы, полученные в этой системе, сравниваются с агрегатами, синтезированными в смесях графита с оксидами железа Fe_2O_3 . Система Н-С-О-Fe выбрана как имеющая непосредственное отношение к образованию алмазных поликристаллов в природе в условиях генерации газовой фазы [6, 8, 9]. Использовались схемы снаряджения, в которой нижняя часть стержня-катализатора представляла собой смесь оксида железа Fe_2O_3 с графитом МГ ОСЧ в равных весовых пропорциях, а в верхней части находился порошок железа (рис. 1).

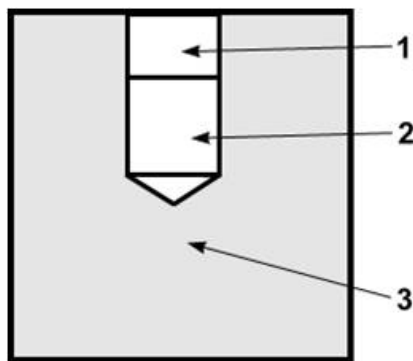


Рис. 1. Схема снаряджения контейнера высокого давления камеры типа «тороид» для синтеза микрополикристаллических агрегатов.

1 – порошковое железо, 2 – смесь оксида железа с графитом, 3 – реакционный графит

Синтез прошел с образованием поликристалла. В данной серии опытов проведен рентгеновский анализ исходного оксида железа Fe_2O_3 , материала стержня-катализатора после синтеза и синтезированного алмазного поликристалла. В результате было установлено (рис. 2), что все главные пики дифрактограммы 1 соответствуют гематиту Fe_2O_3 . Стержень после синтеза содержит остатки графита и вюстит – FeO , а в поликристалле основной фазой является алмаз. Кроме алмазной фазы в объеме карбонадо фиксируется графит и небольшое количество карбидов. Таким образом, в стержне происходит восстановление

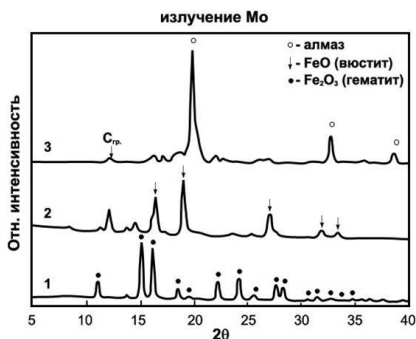


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие отдельные стадии синтеза микрополикристаллического алмаза.

1 – исходный порошок оксида железа, 2 – нижняя часть стержня-катализатора после синтеза, 3 – синтезированный поликристалл

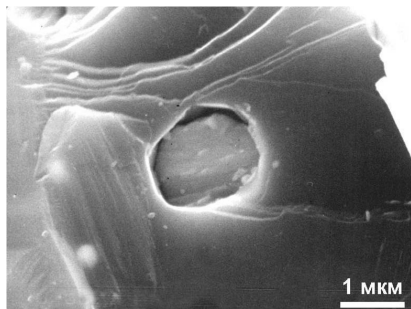


Рис. 3. Морфологические особенности алмазных кристаллитов, выросших в флюидонасыщенной среде

«окружении» сидерита и вюститита, пластинчатый и слоистый графит, гематит рядом с вюститом, следы от газовых пузырей на кристаллитах вюститита, а также алмазы (микроник), которые не получили развития из-за экранирования их от углеродной подложки газовым пузырем.

Таким образом, подтвержден факт синтеза плотных алмазных микрополикристаллов со взаимопроросшими алмазными кристаллитами в условиях высокой концентрации, в зоне реакции, углеродной фазы со

Fe_2O_3 до FeO . При этом в реакционной зоне генерируется достаточно высокая концентрация $\text{CO} - \text{CO}_2$ и карбонадо синтезируется с участием газовой фазы.

В полученном алмазном агрегате присутствуют интерстиции и в большинстве случаев они находятся по границам кристаллитов (рис. 3), также фиксируются сингенетические включения металла.

В отдельных участках карбонадо форма зерен локально грануломорфная (рис. 4, а). При этом в некоторых кристаллитах встречаются воронкообразные полости, характеризующие динамику взаимоотношений алмазной и газовой фаз в ростовом процессе (рис. 4, а, б; 5, а). В процессе лабораторного вытравливания металлической фазы, в теле карбонадо образуются поры, стенки которых, по аналогии с природными образцами, инкрустированы алмазными кристаллитами (рис. 5, б). Здесь же, в порах, встречаются еще не изученные нанометровые углеродистые глобулы. В частично отработанном стержне – катализаторе обнаруживается графит в

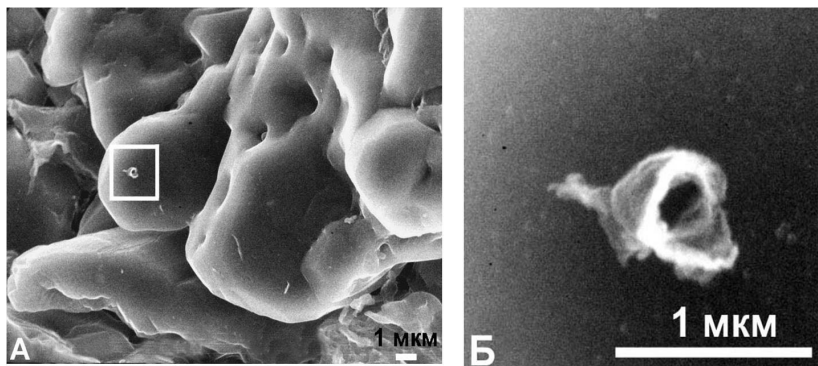


Рис. 4. Сингенетические включения в алмазном агрегате

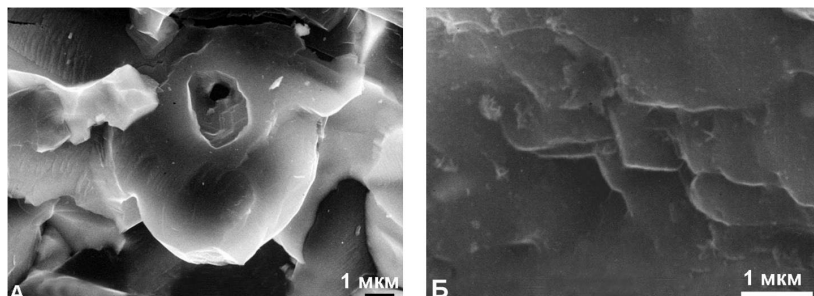


Рис. 5. Размерные неоднородности в микрополикристаллическом алмазном агрегате

структурой графита и компонента (металл-катализатор, водород и т.п.), облегчающего прямую трансформацию кристаллитов углерода со слоистой структурной формой в тетраэдрическую. Установлено, что при давлениях около 8.0 ГПа и температурах около 1500 °С в объеме стержней-катализаторов из смесей железа или оксида железа с порошковым графитом образуются отдельные монокристаллы алмаза или сростки из нескольких кристаллов. Наличие флюидной фазы CO-CO_2 приводит к формированию искаженных двойникованных монокристаллов с наличием отрицательного рельефа. При этом рост кристаллов алмаза обеспечивается диффузией углерода к растущим граням через жидкую металлическую и флюидную фазы.

Изучение размерных неоднородностей в микрополикристаллических алмазных агрегатах с использованием экспериментального моделирования приближает нас к пониманию генезиса карбонадо в природе.

Библиографический список

1. Антанович А. А., Петровский В.А., Сухарев А.Е., Мартинс М., Филоненко В. П., Яковлев Е. Н. Сравнительный анализ структурных характеристик синтетических и природных алмазных поликристаллов карбонадо // Материалы Международной конференции по проблемам физики твердого тела. Минск, 2003. С.68–70.
2. Петровский В.А., Яковлев Е.Н., Филоненко В.П., Глухов Ю.В., Сухарев А.Е., Мартинс М. К проблеме генезиса карбонадо // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2004. № 4. С.9–15.
3. Петровский В.А., Филоненко В.П., Сухарев А.Е. Экспериментальное моделирование генерации алмазных микрополикристаллов в ростовой среде Н–С–О–Fe с участием газовой фазы. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 20 с. (Отчетная серия № 4)
4. Сухарев А. Е., Петровский В. А. Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 196 с.
5. Яковлев Е. Н., Воронов О. А., Рахманина А. В. Синтез алмазов из углеводородов // Сверхтвердые материалы, 1984. №4. С.8–11.
6. Deines P., Harris J. W. Sulphide inclusions chemistry and carbon isotopes of African diamonds // Geochim et Cosmochim. Acta, 1995. V. 59 (15). P. 3173–3188.
7. Jeynes C. Natural polycrystalline diamond // Industrial Diamond Review, 1978. №1. P.14–23.
8. Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.R. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // Nature, 1988. V.355. P.784–789.
9. Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // Nature. 1991. V.353. P.746.

FEATURES OF THE FORMATION OF MICROPOLYCRYSTALLINE DIAMOND AGGREGATES IN FLUIDIZED ENVIRONMENTS

A.E. Sukharev

On a basis before established facts abnormal enrichment natural micropoly-crystalline diamond units carbonic oxide spends experimental studying of a role fluid saturation diamondformation environments in formation of similar units at use as the catalyst of iron or it oxides at pressure 8.0 GPa and a range of temperatures 1400–1600 °C.

Keywords: diamond aggregates, carbon monoxide.