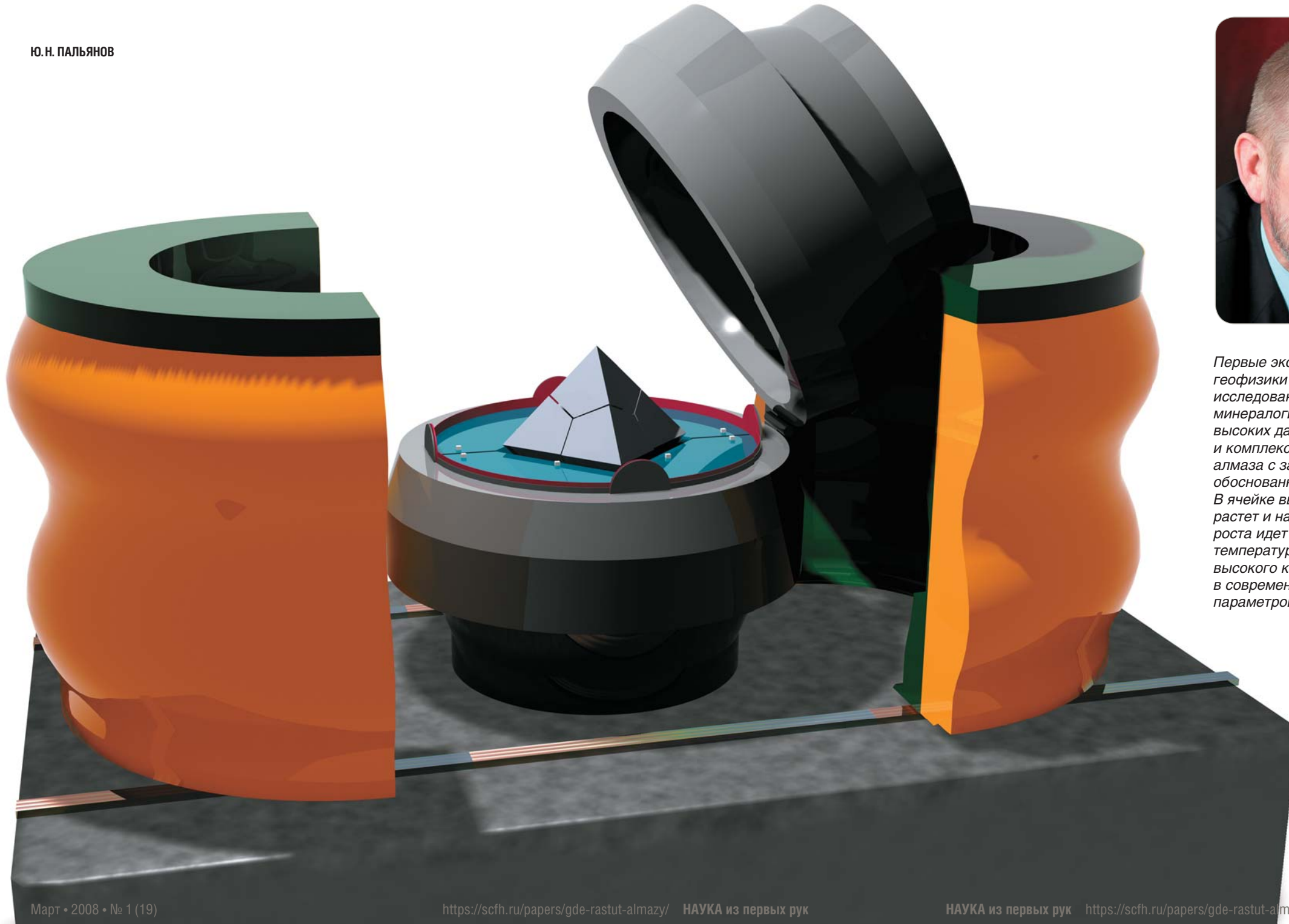


ГДЕ РАСТУТ АЛМАЗЫ?

Ю. Н. ПАЛЪЯНОВ



ПАЛЪЯНОВ Юрий Николаевич — доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией процессов минералообразования в условиях высоких давлений Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (Новосибирск). Область научных интересов — экспериментальная минералогия высоких давлений, рост и свойства кристаллов алмаза. Член редколлегии международного журнала «The Open Mineralogical Journal». Автор и соавтор 200 научных публикаций, включая 10 авторских свидетельств и патентов. Лауреат Фонда содействия отечественной науке (2001, 2002 гг.), Лауреат премии имени А. Е. Ферсмана РАН (2007 г.)

Первые эксперименты по синтезу алмаза в Институте геологии и геофизики СО АН СССР относятся к 1979 г. В результате многолетних исследований к настоящему времени в Институте геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН создана уникальная аппаратура высоких давлений БАРС (Беспрессовый Аппарат Разрезная Сфера) и комплекс оригинальных методов выращивания крупных кристаллов алмаза с заданными свойствами, разработаны экспериментально обоснованные модели генезиса природных алмазов. В ячейке высокого давления крошечный кристаллик алмаза постепенно растет и на седьмые сутки достигает массы 6 карат. Процесс роста идет в расплаве металлов при давлении 60 тыс. атмосфер и температуре 1500 °С. В результате получается алмаз максимально высокого качества, уникальные свойства которого можно использовать в современных устройствах для достижения рекордного уровня параметров приборов твердотельной электроники

Успехи ученых лаборатории процессов минералообразования в условиях высоких давлений ИГМ СО РАН позволили начать работы по практическому применению монокристаллов синтетического алмаза. Весьма актуальным является экспериментальное моделирование процессов природного алмазообразования. Специалисты лаборатории установили, что процессы зарождения и роста алмаза контролируются главным образом содержанием карбонатов, H₂O, CO₂ и щелочей в глубинных флюидах и расплавах. Впервые экспериментально доказано, что карбонаты могут быть не только средой кристаллизации, но и источником углерода алмаза

Алмаз является самым удивительным и таинственным минералом. Он всегда привлекал внимание ученых и постепенно раскрывал свои тайны. Достаточно вспомнить истории о том, как в 1772 г. французский химик Лавуазье на глазах изумленной публики сжег алмаз, доказав, что он состоит из углерода; как в 1913 г. отец и сын Брегги расшифровали структуру этого минерала; как в «голубой земле» Южной Африки были найдены первые алмазы. А еще можно вспомнить о многочисленных попытках получения искусственных кристаллов, об экзотических опытах Муассана, синтезировавшего «алмазы», которые потом оказались карбидами. Конечно, это уже история, а мы поговорим об актуальных проблемах сегодняшней алмазной науки и немножко заглянем в завтра...

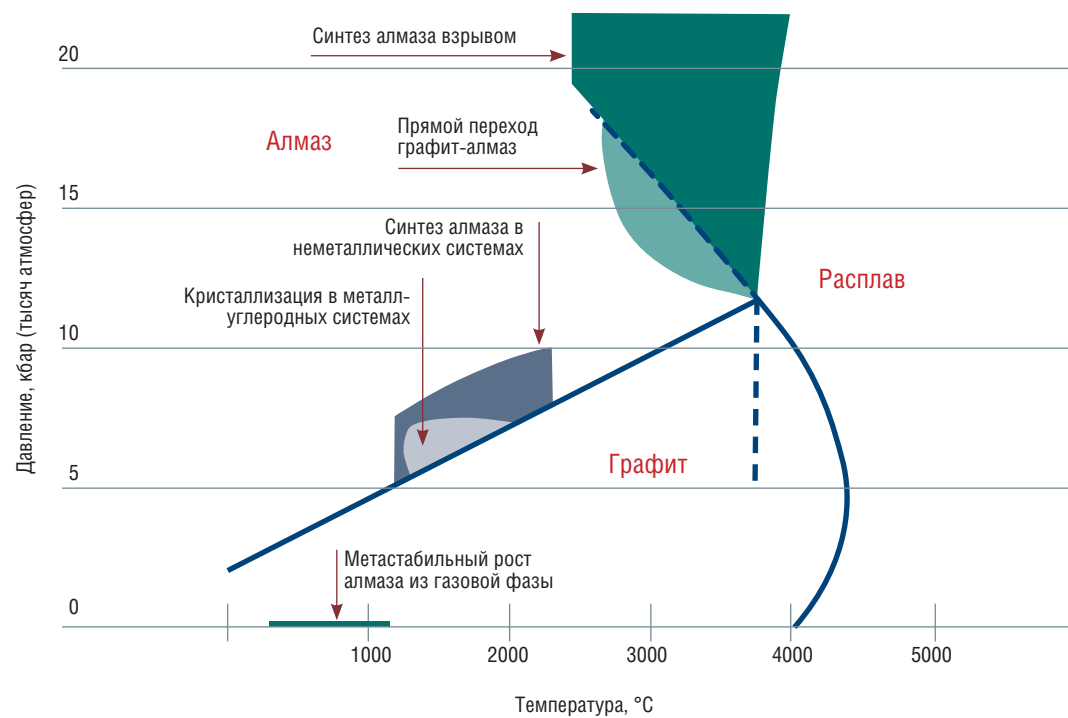
Броня крепка...

Анализ существующих методов получения алмаза показывает, что подавляющее большинство из них позволяет реализовать лишь синтез алмазной фазы в кратковременных процессах спонтанной кристаллизации. Одним

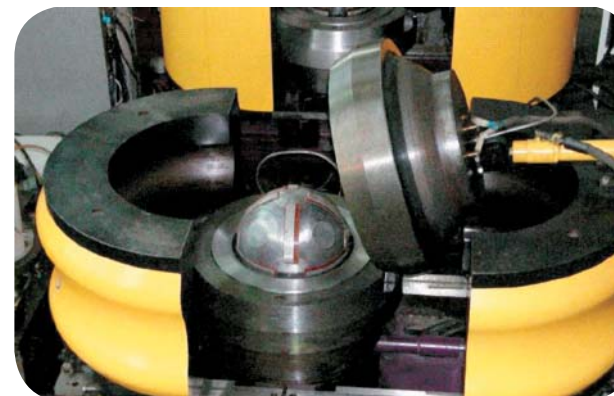
из основных методов, обеспечивающих выращивание достаточно крупных монокристаллов, является метод температурного градиента, в котором алмаз растет из раствора углерода в расплаве металлов. Этот метод реализуется при давлениях 50–60 тыс. атмосфер в диапазоне температур 1400–1600 °С. Следовательно, для выращивания крупных кристаллов алмаза нужна прежде всего аппаратура, способная создавать такие условия.

Лидеры в данной области — корпорации Де Бирс, Сумитомо Электрик Индастриз и Джeneral Электрик используют для получения алмаза аппараты Belt, оснащенные мощным прессовым оборудованием массой до 200 т. В нашей стране аппаратуры такого класса не было.

В 1970-х гг. в Институте геологии и геофизики СО АН СССР по инициативе д. г.-м. н. профессора А. А. Годовикова и к. г.-м. н. И. Ю. Малиновского начались работы по созданию аппаратов высокого давления. Здесь уместно сделать отступление и сказать, что в это время бриллианты из первых крупных кристаллов синтетического алмаза, полученных учеными из Джeneral Электрик, уже были подарены английской королеве. В 1978 г. мы начали работы по тематике, связанной с



Фазовая диаграмма углерода с областями получения алмазов различными методами в координатах Давление—Температура



Многопуансонные аппараты «разрезная сфера»

синтезом алмазов. А в 1979 г. уже получили первые алмазы! Очень мелкие и черные. Посмотреть на первые алмазы приходили из всех лабораторий. Коллеги из европейской части страны нашей радости не понимали и говорили обидные слова про изобретение велосипеда и его квадратные колеса. Время шло, заводы тоннами производили алмазные порошки по «скорострельным» технологиям. Наши конструкторы Э. Н. Ран, Я. И. Шурин и В. Н. Чертаков под руководством И. Ю. Малиновского делали все новые и новые аппараты, а мы старались научить эти установки работать и учились сами.

В стране по-прежнему не было крупных синтетических алмазов. Лишь к концу 1980-х гг. в Новосибирске был создан многопуансонный аппарат «разрезная сфера», на котором впервые в России мы получили крупные кристаллы синтетического алмаза ювелирного качества массой до 1,5 карат (Пальянов и др., 1990). Для получения крупных кристаллов алмаза нужно было не только создать высокие давления и температуру, но и поддерживать эти параметры постоянными в течение нескольких дней и даже управлять при таких условиях сложнейшими процессами роста кристаллов.

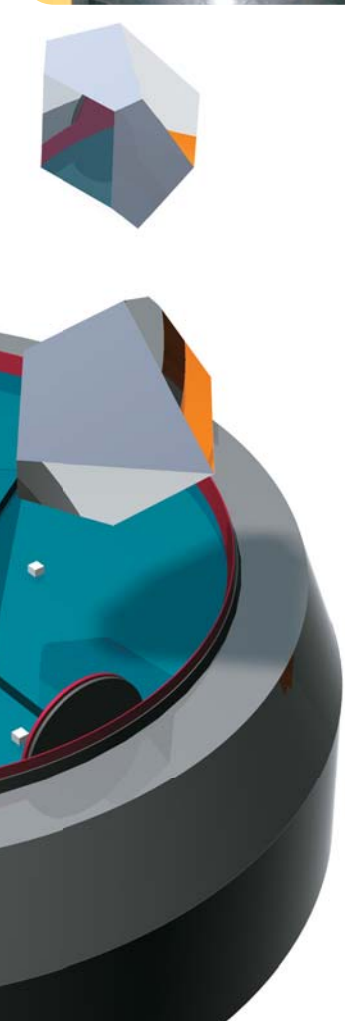
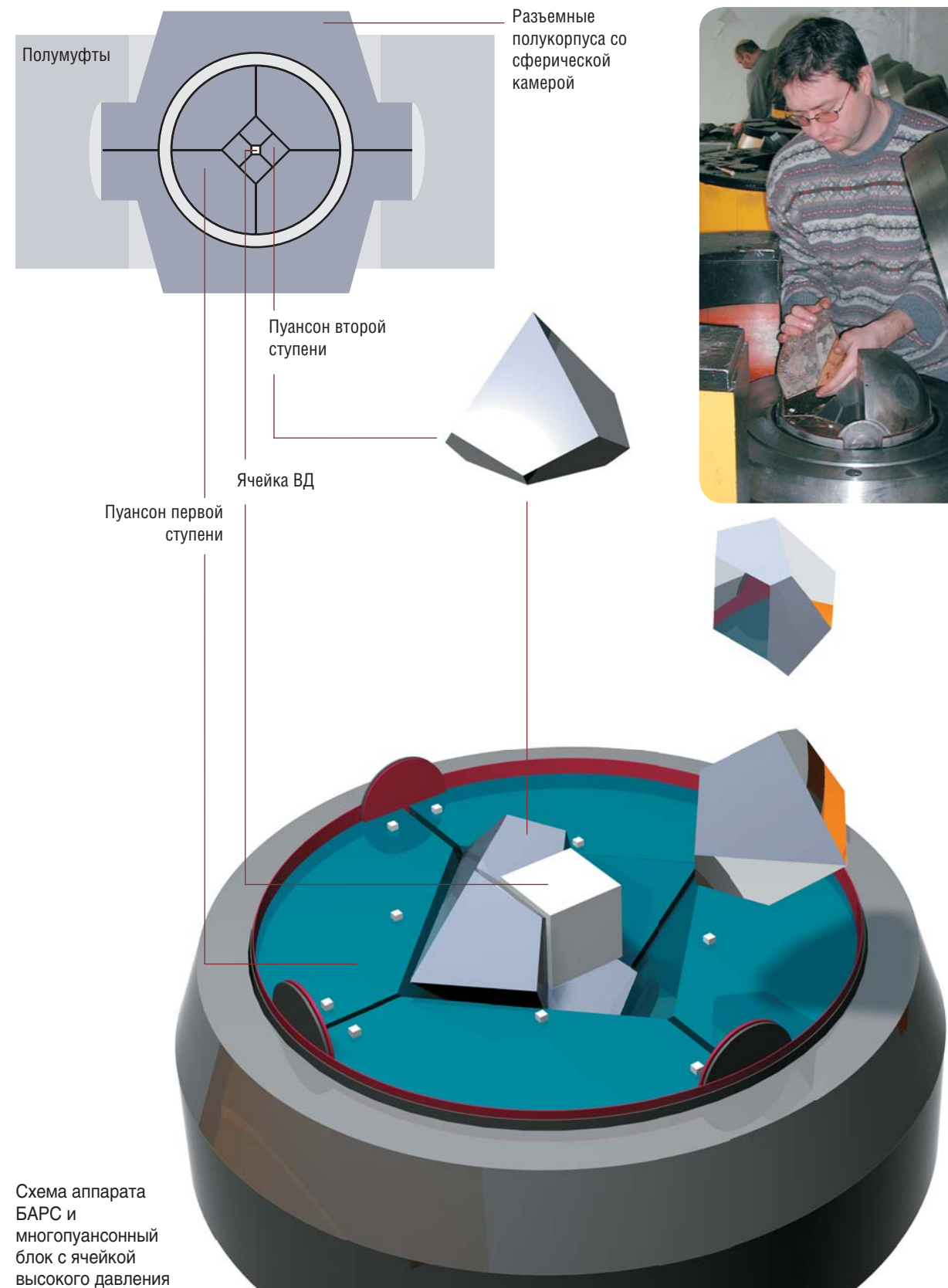
В результате совместных исследований с сотрудниками Американского геммологического института (The Gemological Institute of America) в авторитетном международном журнале *Gems & Gemology* появилась статья с многозначным названием: «Геммологические свойства русских кристаллов синтетического алмаза ювелирного качества» (Shigley et al, 1993). После аттестации новосибирских кристаллов в ведущих научных центрах разработанная аппаратура и комплекс технологий были признаны и получили в зарубежной литературе соответствующие названия: *БАРС-аппаратура*, *БАРС-технологии* и *БАРС-кристаллы*. БАРС — это *беспрессовый аппарат разрезания сферы*.

Три тонны высококачественной специальной стали в каждой установке высокого давления — это наша броня, которая действительно крепка. За созданием современных БАРСов стоит огромный труд десятков сотрудников института, которые в разные годы внесли свой посильный вклад в эту разработку. Исследования в области создания синтетических алмазов неизменно поддерживались академиками Н. Л. Добрецовым и Н. В. Соболевым.

Современный БАРС совсем не похож на другие установки высокого давления. Он открывается подобно гигантской ракушке, а внутри, как жемчужина, расположен стальной шар диаметром 300 мм. Шар симметрично разрезан на одинаковые сегменты. Представьте, что вы разрезали арбуз на восемь равных частей. Получились такие трехгранные пирамидки со сферическим основанием. Теперь положили их на стол коркой вниз и срезали параллельно столу самое вкусное. Получили сегменты (или *пуансоны*) первой ступени.

Если вы снова соберете эти сегменты в сферу, то внутри нее получится полость в форме октаэдра. В этой полости расположены пуансоны из карбида вольфрама (твердый сплав или победит) — только этот материал выдерживает огромные давления. Шесть пуансонов второй ступени собираются в форме октаэдра, внутри размещается ячейка высокого давления. Именно в ней

БАРС (Беспрессовый Аппарат Разрезания Сфера) — это три тонны высококачественной специальной стали в каждой установке высокого давления



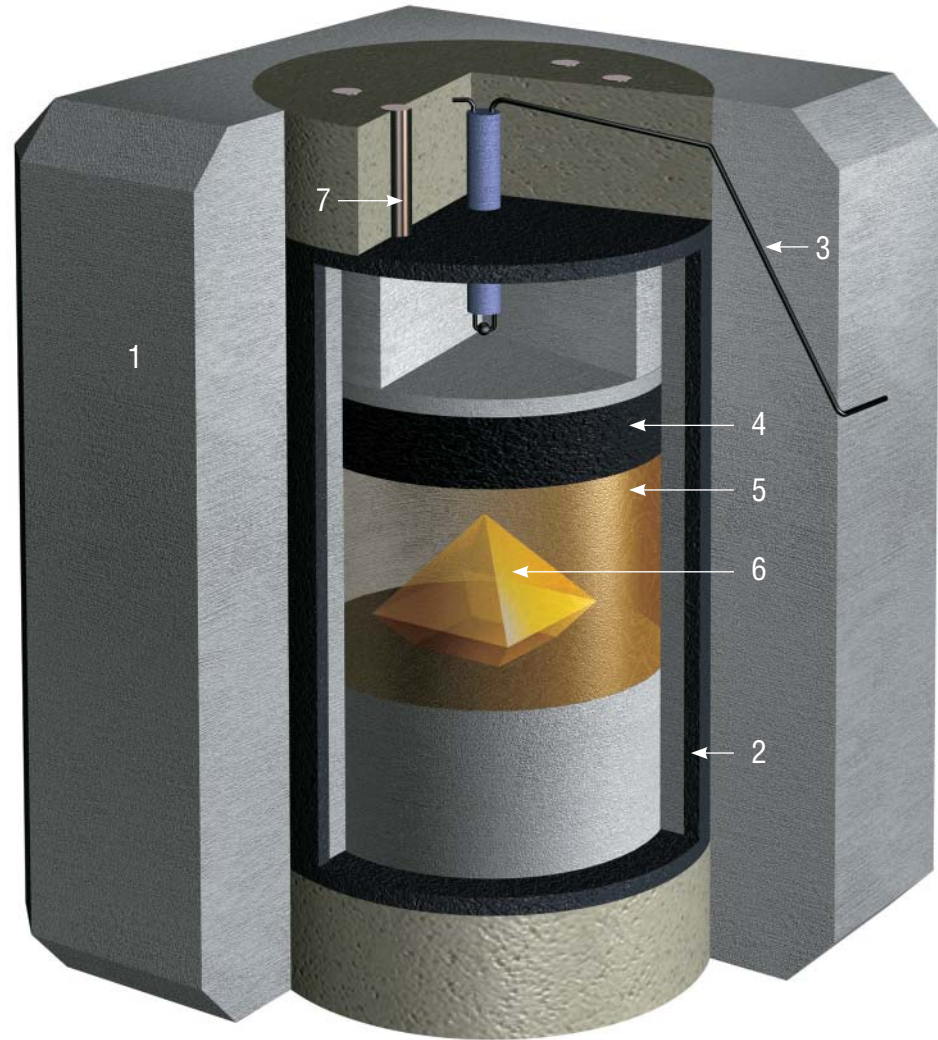


Схема ячейки высокого давления для роста алмаза:

1. Контейнер из керамики на основе тугоплавких оксидов.
2. Графитовый нагреватель.
3. Платино-родиевая термопара.
4. Источник углерода (исходно графит).
5. Растворитель углерода (железо-никелевый сплав).
6. Растущий кристалл алмаза.
7. Электровводы

происходят таинственные процессы зарождения и роста кристаллов алмаза. При достижении необходимых температуры и давления углерод, находящийся в наиболее горячей зоне (исходно это графит), растворяется в расплаве металлов и транспортируется в более холодную зону, куда помещен маленький затравочный кристаллик алмаза, который постепенно растет и на четвертые сутки достигает двух карат. Конечно, это только в том случае, если вы все сделали правильно.

Алмазы бывают разные

Хорошо известно, что алмаз имеет высочайшую твердость, которая обеспечивает традиционное его использование в технике. Но алмаз, кроме того, обладает и другими уникальными свойствами. Это ковалентный широкозонный полупроводник с теплопроводностью,

КАЧЕСТВО АЛМАЗА		
• абразивное	• ювелирное	• приборное
ИСПОЛЪЗУЕМЫЕ СВОЙСТВА		
• твердость	• геммологические свойства • твердость	• теплопроводность • термическая и радиационная стойкость • оптические свойства • полупроводниковые свойства
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ		
• алмазный инструмент • порошки • пасты • буровые коронки	• бриллианты • монокристалльный инструмент (резцы, фильеры, микротомы)	• теплоотводы • полупроводниковые приборы • детекторы ионизирующих излучений • элементы рентгеновской оптики и силовой электроники

в пять раз превышающей теплопроводность меди. Его характеризует высокая подвижность носителей тока, химическая, термическая и радиационная стойкость, а также способность легироваться электрически активными примесями. Мы привыкли к тому, что само слово «алмаз» автоматически подразумевает полезность всего, что с ним связано. И это совершенно справедливо.

Однако реальная картина выглядит гораздо сложнее и интереснее. Нас прежде всего интересует максимально высокий уровень качества, который условно назовем *приборным*. Именно на этом уровне алмаз должен проявить себя в современных приборах и устройствах как монокристалл, обладающий уникальными свойствами. Современная микроэлектроника на базе германия и кремния использует практически предельные возможности этих материалов. Поскольку алмаз является последним в ряду полупроводников с алмазным типом структуры, то именно он рассматривается как материал, на котором может быть достигнут рекордный уровень параметров приборов твердотельной электроники.

Массированный характер инвестиций в «алмазные» проекты за рубежом привел к впечатляющим результатам, однако эпоха широкого применения алмаза в высокотехнологических областях науки и техники пока еще не наступила. Одной из сдерживающих причин эксперты считают недостаточное качество как природных, так и синтетических алмазов. Уже давно ясно, что, даже лучшие из природных алмазов крайне неоднородны по дефектно-примесному составу и, соответственно, различны по свойствам.

Следовательно, задачи выращивания крупных высококачественных монокристаллов алмаза, исследование

их реальной структуры и свойств весьма актуальны, поскольку в итоге направлены на получение алмазов с заданными свойствами для высокотехнологических применений. Следует подчеркнуть, что в таких индустриально развитых странах, как США и Япония, исследования и разработки по этому направлению проводятся в рамках крупных национальных программ. Да и у нас в стране ситуация в этой области постепенно улучшается.

О полезных и вредных дефектах... и немного о радуге

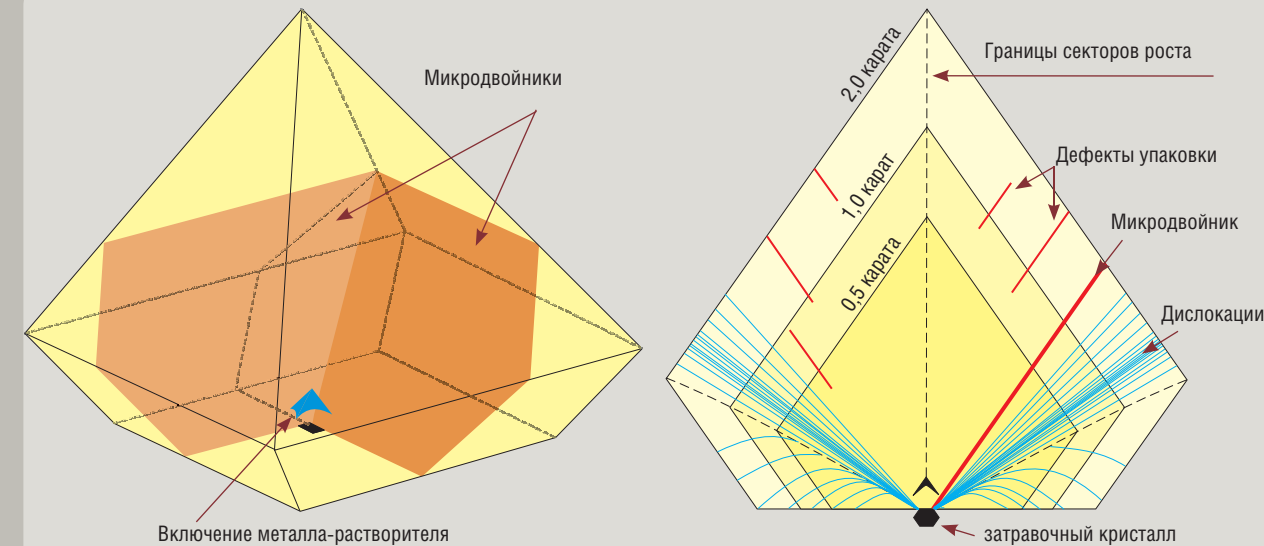
Итак, современной науке и технике нужны высококачественные кристаллы алмаза с различными полезными свойствами. Задача непростая, если учитывать наличие дефектов в кристаллах.

Дефектов много, они разные и условно делятся на две группы: «вредные» и «полезные». Например, *включения* — частички среды кристаллизации, которые кристалл захватил в процессе роста, *дислокации* — линейные нарушения структуры и *планарные дефекты* — микродвойники и дефекты упаковки. Это дефекты первой группы. Желательно, чтобы их в кристалле было как можно меньше или не было совсем.

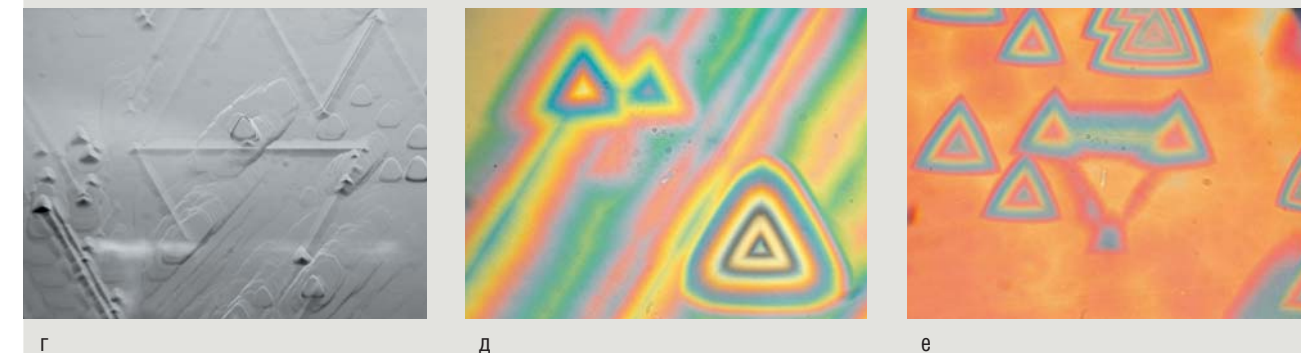
Другая группа — это *примесные* и *собственные дефекты*, или дефектно-примесные центры. Это «полезные» дефекты, поскольку именно они определяют многие свойства кристаллов. Важно понять, какие центры отвечают за то или иное свойство, а затем создать в кристалле нужную концентрацию этих центров.



Пластинка, вырезанная из кристалла алмаза, в проходящем свете (слева) и рентгеновская топограмма той же пластинки (справа), позволяющая наблюдать распределение структурных дефектов



Методы рентгеновской топографии и избирательного травления позволяют не только оценить плотность дефектов, но и реконструировать картину их распределения в кристалле



Селективное травление алмаза является эффективным экспресс-методом определения дефектов в кристаллах. В местах выхода дислокаций на поверхность кристалла образуются треугольные ямки (а, б), а по выходам планарных дефектов — линейные фигуры (в, г). По интерференционным картинам фигур травления (б, д, е) можно определять типы дислокаций в алмазе

Задача сложнейшая, учитывая, что процесс роста кристаллов алмаза идет при давлении 60 тыс. атм. и температуре 1500 °С. Тем не менее мы уже научились получать кристаллы без включений, минимизировать плотность дислокаций и дефектов упаковки.

Высококачественный кристалл синтетического алмаза желтого цвета. Почему? Такое свойство обеспечивается примесью азота: достаточно 10–20 атомов азота на миллион атомов углерода. Азот «внедряется» из воздуха, который адсорбируется на исходных реак-

тивах, и этого достаточно, чтобы 100 атомов углерода из миллиона были замещены атомами азота, а кристалл приобрел насыщенный желтый цвет. Но ведь природные алмазы бесцветны, хотя содержание примеси азота в них, как правило, на порядок выше, чем в синтетических. И снова вопрос — почему?

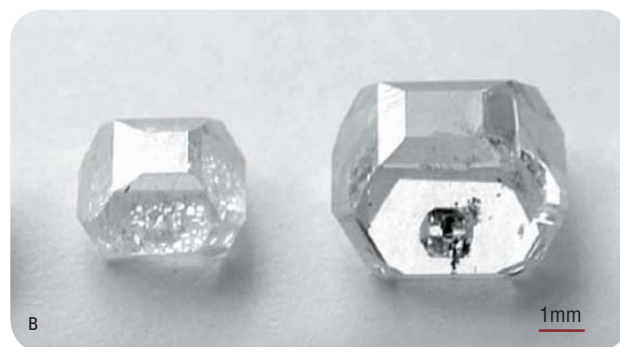
Дело в том, что атомы азота могут образовывать в алмазе различные центры и, соответственно, свойства кристаллов будут изменяться, в том числе и их цветовые характеристики. Подробнее о строении многочислен-

ных примесных центров в структуре алмаза можно прочитать в замечательной книге к. ф. -м. н. Е. В. Соболева «Тверже алмаза» (Соболев, 1989). А нам нужно разобраться, в каких условиях образуются те или иные центры, и только тогда можно будет получить кристаллы с заданными свойствами.

Добавим в среду кристаллизации титан, алюминий или цирконий. Это *геттеры*, они соединятся с азотом, и мы получим бесцветные алмазы. Это будут кристаллы не просто бесцветные, а безазотные. Именно такие

кристаллы обладают наивысшей теплопроводностью (до 2000 Вт/(м·К)). Но среди природных алмазов безазотные кристаллы встречаются очень редко и далеко не в каждом месторождении.

Теперь в среду кристаллизации, содержащую геттеры, добавим бор. (В лабораторных условиях бор легко входит в структуру алмаза, когда нет азота.) В зависимости от концентрации бора кристаллы получатся голубого, синего или даже черного цвета. Такой алмаз является полупроводником с *p-типом* прово-

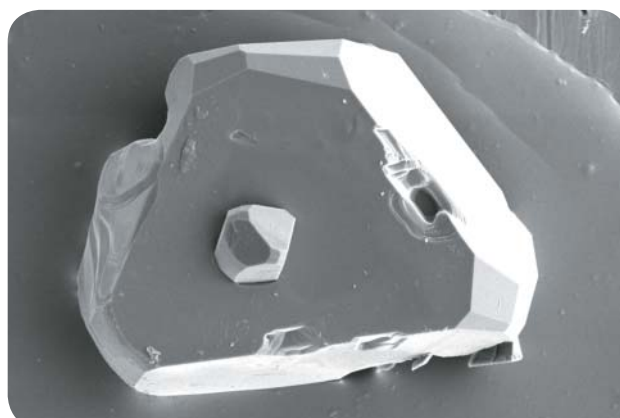


Кристаллы синтетического алмаза с примесью азота (а); рекордный кристалл синтетического алмаза массой 6 карат (б)

Безазотные кристаллы синтетического алмаза (в); фотолюминесценция алмаза (г)



Полупроводниковые (*p*-тип проводимости) кристаллы алмаза, легированные бором



Алмазы, синтезированные в расплаве фосфора, являются полупроводниками с *n*-типом проводимости. Форма таких кристаллов отличается наличием редких для алмаза граней тетрагексаэдра и тетрагон-триоктаэдра

В зависимости от концентрации бора кристаллы будут голубые, синие или даже черные

димости. В природе они встречаются еще реже, чем безазотные, а в отечественных месторождениях вообще не обнаружены.

Комплексные исследования процессов роста кристаллов алмаза и изучение их реальной структуры и свойств позволяют сегодня не только воспроизвести основные типы кристаллов, существующие в природе, но и получить алмазы с новыми свойствами, аналогов которым в природе не существует.

Например, в плане создания перспективной «алмазной электроники» чрезвычайно актуальна проблема получения кристаллов алмаза, легированных электрически активными примесями. Мы уже говорили о легировании алмаза бором и получении полупроводниковых алмазов с *p*-типом проводимости. Вместе с тем для применения алмазов в микроэлектронике необходимо решение ряда принципиальных проблем, одной из которых является получение полупроводниковых алмазов с *n*-типом проводимости.

Примеси фосфора или серы способны, в принципе, образовывать донорные центры в алмазе и давать *n*-тип. Однако «загнать» их в структуру алмаза очень непросто. Для этого нужно взять в качестве растворителей расплавы фосфора или серы. Кристаллы, полученные в расплаве фосфора, пока очень мелкие — первые сотни микрон. Зато цвет их — фиолетовый! Инфракрасная (ИК)-спектроскопия подтверждает, что фосфор вошел в структуру алмаза. Так что первый шаг сделан и в этом направлении.

Управлять свойствами алмаза можно не только в процессе роста. Так, с помощью тех же аппаратов БАРС в лаборатории разработаны методы термобарической обработ-



Исследования кристаллов алмаза и разработку методов контроля их качества проводят д.г.-м.н. А.Ф. Хохряков и научный сотрудник И.Н. Куприянов



К.г.-м.н. А.А. Калинин, д.г.-м.н. А.Г. Сокол, к.г.-м.н. Ю.М. Борздов, н.с. А.В. Ефремов и д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянов у аппарата БАРС



Кристаллы алмаза до отжига (слева), и те же кристаллы после отжига (справа)

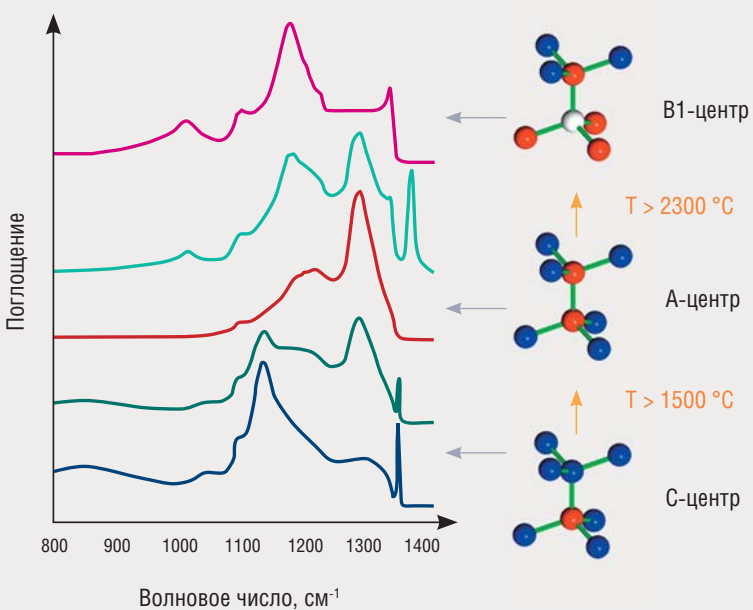
ки алмазов, направленные на изменение их реальной структуры и физических свойств. Фактически это отжиг при высоком давлении, однако условия такого отжига реализуются при рекордных параметрах — давлении 80 тыс. атмосфер и температуре до 2500 °С. Оказывается, что в таких условиях происходит не только трансформация дефектно-примесной структуры алмаза (например, агрегация одиночных атомов азота в пары и другие более сложные центры), но и аннигиляция более крупных неоднородностей структуры (например, дефектов упаковки).

Берем коричневые кристаллы алмаза, содержащие азот в форме одиночных замещающих атомов (*C-центры*); подвергаем воздействию нужной температуры и давления. Атомы азота должны образовать пары (*A-центры*), а алмазы — обесцветиться. Однако после экспериментов кристаллы стали не бесцветными, как ожидалось,

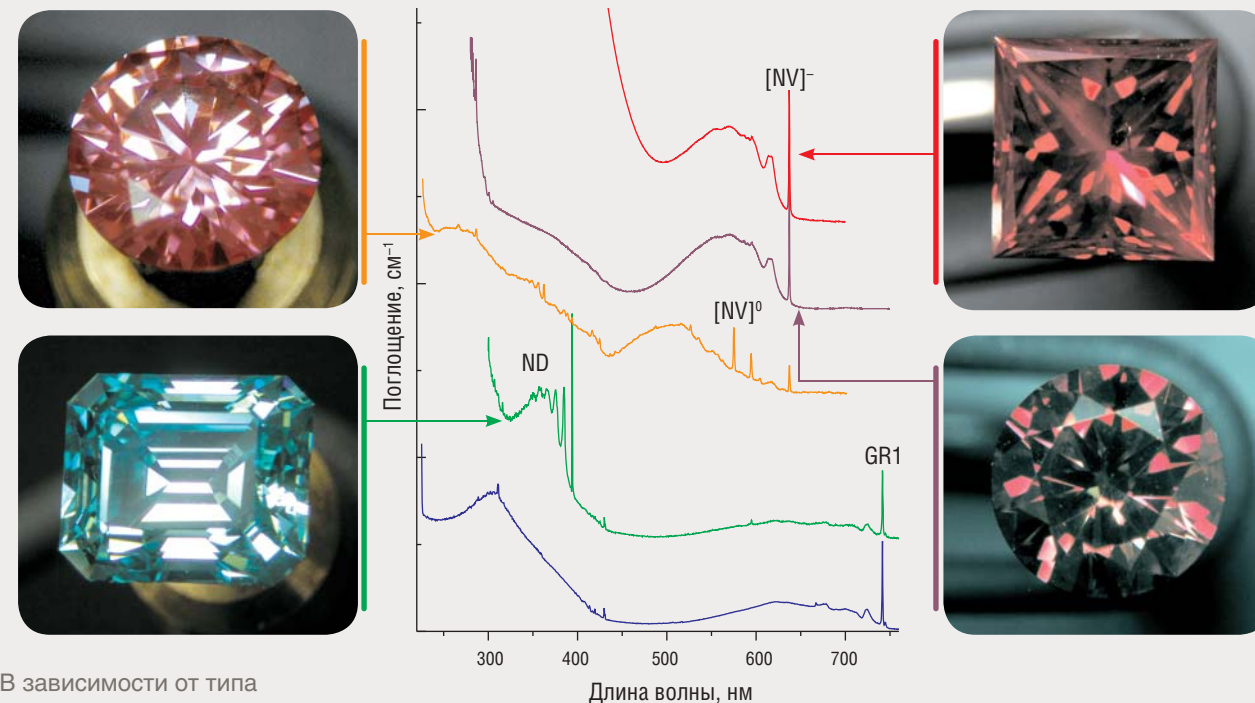
а зеленоватыми. На ИК-спектрах действительно наблюдаются структуры, соответствующие A-центрам. Зеленый оттенок — это проявление никель-азотных центров. Алмаз растет из раствора углерода в расплаве железа и никеля. Оказывается, что никель тоже способен встраиваться в структуру алмаза и образовывать различные никель-азотные центры.

Так что отжиг под давлением оказался удачным методом воздействия на алмазы. Это направление успешно развивает к. г. -м. н. А. А. Калинин. Именно после его экспериментов по отжигу и облагораживанию природных алмазов с коричневой окраской многие увлеклись улучшением цветовых характеристик природных алмазов, забывая иногда указать в сертификате, что камень подвергался искусственным воздействиям.

В названии данного раздела речь шла о радуге. Оранжевые, желтые, зеленые, синие и фиолетовые алмазы



Исходной формой вхождения примесного азота в решетку алмаза являются одиночные замещающие атомы (*C-центры*). При воздействии высоких температур происходит агрегирование азотных центров с образованием сначала дефектов, состоящих из двух атомов азота в соседних позициях замещения (*A-центры*), а затем комплексов из четырех атомов азота и решеточной вакансии (*V1-центров*). Изменение структуры азотных дефектов приводит к изменению спектров поглощения в инфракрасном и видимом диапазонах длин волн. На графиках, иллюстрирующих основные азотные дефекты в алмазе, синим цветом обозначены атомы углерода, красным — азота, белым — вакансии



В зависимости от типа и концентрации исходных центров, дозы последующего облучения электронами и температуры отжига в алмазе образуются те или иные новые оптически активные центры. Благодаря этому меняется цвет кристалла

Изменение оптических свойств и, в частности, окраски алмазов при радиационном воздействии связано с образованием собственных структурных дефектов (вакансии и межузельные атомы) и их комплексов с примесными дефектами (азот). На графике приведены типичные спектры оптического поглощения кристаллов алмаза, содержащих оптически активные вакансионные (*GR1*, *ND*) и азот-вакансионные (*[NV]⁰*, *[NV]⁻*) центры



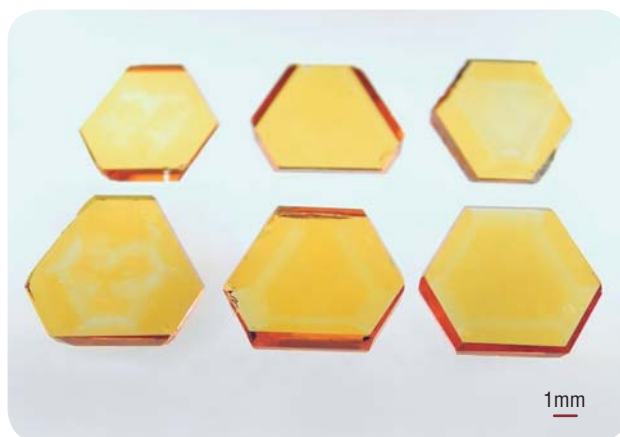
уже были. Какие еще цвета остались? Красный. Берем исходный кристалл с небольшой концентрацией С-центров, облучаем электронами — создаем вакансионные центры и затем нагреваем до 200 °С. Получаем удивительный цвет ... морской волны. Нагреваем тот же кристалл до 1000 °С в защитной атмосфере — получаем пурпурно-красный. Вот теперь в алмазной радуге есть все цвета.

Перспективы применения

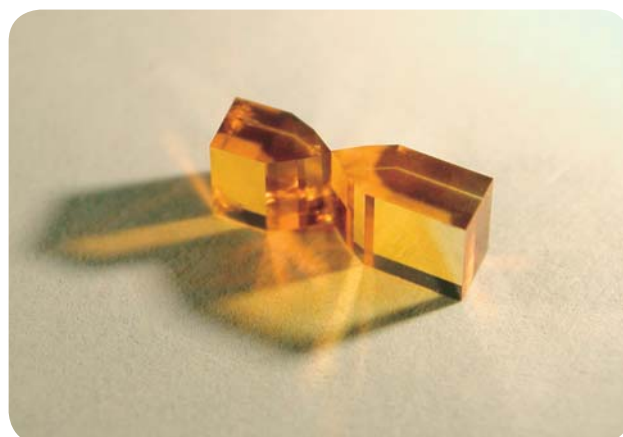
В 1980-х гг. исследования по физике алмаза были невероятно популярны. Отдельные лаборатории и даже целые институты занимались алмазными проблемами; проходили регулярные всесоюзные алмазные конференции. Но в стране не было синтезировано кристаллов алмаза крупнее одного миллиметра. Всем нужны были хорошие крупные кристаллы, но уровень развития техники и технологий не позволял их выращивать. Сегодня совсем другая ситуация: через кристалл синтетическо-

го алмаза, полученный в нашей лаборатории, можно смотреть на соседний институт и прилегающие к нему территории. Значит, есть все основания для кооперации со специалистами из различных отраслей знаний, чтобы начать работы по применению монокристаллов синтетического алмаза в высокотехнологических сферах науки и техники.

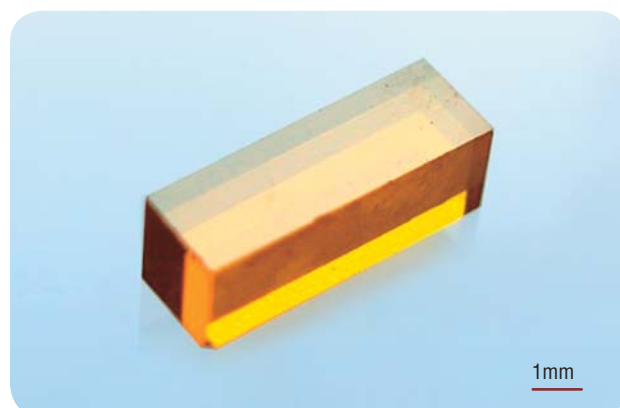
Основные направления проводимых исследований связаны с наиболее перспективными областями науки и техники, где использование алмаза вместо традиционных материалов позволит решить ряд проблем принципиального характера. Потенциальных областей применения у алмаза очень много, ограничимся лишь теми, где уже есть конкретные заделы. Так, из высококачественных кристаллов синтетического алмаза, полученных в нашей лаборатории, изготовлены алмазные наковальни, элементы рентгеновской оптики и детекторов ионизирующих излучений. Все эти изделия прошли успешные испытания в ведущих специализированных научных центрах.



Элементы рентгеновской оптики из монокристаллов синтетического алмаза



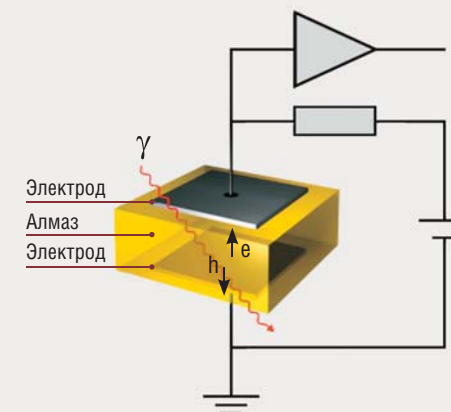
Рентгеновская бипризма из синтетического алмаза



Одно из перспективных направлений применения синтетического алмаза связано с рентгеновской оптикой. В этом смысле алмаз обладает рядом преимуществ: высокой теплопроводностью, прозрачностью в рентгеновском диапазоне и низким коэффициентом термического расширения

Синтетический алмаз — элемент источника позитронов для ускорителя

Принцип работы алмазного детектора (схема справа): на кристалл наносятся электрические контакты и прикладывается электрическое поле. Ионизирующее излучение, взаимодействуя с алмазом, создает электронно-дырочные ($e-h$) пары, движение которых в электрическом поле приводит к появлению тока в измерительной цепи. Величина тока пропорциональна интенсивности потока падающего излучения, что позволяет проводить измерение дозы облучения в реальном времени



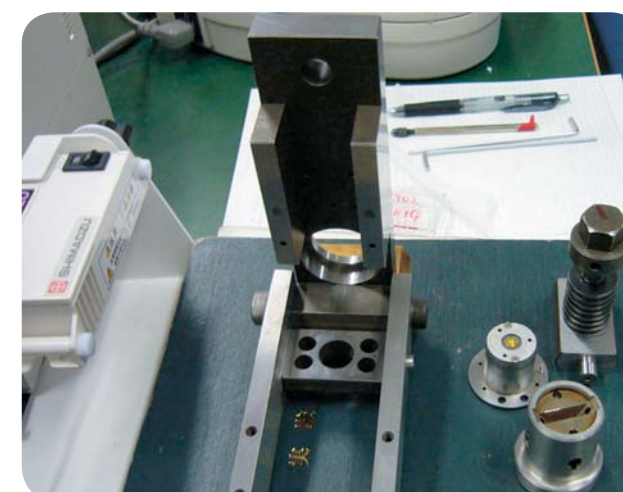
Элементы детекторов ионизирующих излучений, изготовленные из кристаллов синтетического алмаза

Одно из важных направлений — применение алмаза для регистрации рентгеновского и гамма-излучений в радиологии и медицине. Здесь алмаз обладает такими достоинствами, как тканеэквивалентность, химическая стабильность, нетоксичность и малый размер детектора



Как ведет себя то или иное вещество в экстремальных условиях, например в недрах Земли, где давление может достигать миллиона атмосфер? Какие свойства приобретает вещество в таких условиях? Как получить при сверхдавлениях что-нибудь очень полезное, например, металлический водород? При поиске ответов на эти вопросы без алмаза не обойтись: создать давление до нескольких миллионов атмосфер можно только с помощью алмазных наковален. Сегодня для изготовления таких наковален используются только лучшие кристаллы природного алмаза

Синтетические алмазы и алмазные наковальни из них (фото сверху)
Устройство для создания сверхвысоких давлений (Университет Тохоку, Япония)



Как там в недрах?

В науках о Земле алмаз рассматривается прежде всего как индикатор сверхглубинных геологических процессов (Добрецов и др., 2001). Во все времена происхождение природных алмазов было загадкой. Да и сегодня этот вопрос остается предметом очень бурных дискуссий, особенно на больших специализированных научных форумах.

Условия образования алмаза в мантии Земли большинство ученых оценивают следующим образом: давление порядка 50–60 тыс. атм., температура примерно 1000–1400 °С. Поэтому, если на вопрос: «Как там в недрах?», — вы ответите, что очень тесно и очень жарко, то, в принципе, не ошибетесь, хотя и сильно приукрасите существующие там условия.

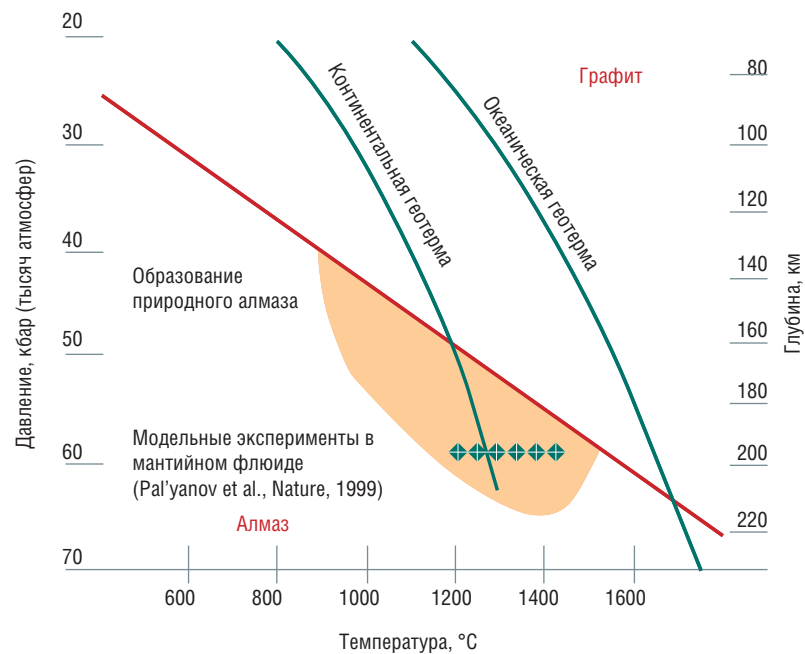
Если по поводу температур и давления, необходимых для образования алмаза, у большинства специалистов нет существенных разногласий, то относительно состава среды кристаллизации и источника углерода ясности нет. Как говорится в таких случаях — вопрос дискуссионный. Подсказку дает сам природный алмаз. Этот сверхпрочный кристалл является уникальным контейнером, захватившим в процессе роста вещество мантии в виде включений. Минеральные включения в алмазах представлены в основном силикатами (гранат, оливин, пироксен) и сульфидами (пирротин, пентландит). Логично предположить, что алмаз кристаллизовался в силикатных или сульфидных расплавах. А может быть,

в карбонатах? Ведь карбонаты тоже иногда встречаются в качестве включений в алмазах.

Начиная с работы академика В.С. Соболева (Соболев, 1960), проблема происхождения алмазов в природе обсуждается вместе с проблемой искусственного получения этого минерала. В 70-х гг. прошлого века, когда в лабораторных условиях уже научились создавать высокое давление и температуру (и, более того, умели получать алмазы, используя в качестве растворителей расплавы железа, никеля и кобальта), экспериментаторы решили помочь геологам разобраться в том, как же алмаз образуется в природе.

Классики в области высоких давлений работали аккуратно и честно. Поставили эксперименты в различных по составу расплавах; параметры — температуру, давление и длительность — выбрали такие же, как и в экспериментах с расплавами металлов, где заведомо получался алмаз. Не забыли положить и графит. Надавили, нагрели, проанализировали — нет алмаза! Повторили — опять нет. Проверили разные среды — снова алмаза нет! А что есть? Есть только метастабильный графит, образованный в области термодинамической стабильности алмаза.

Значит, углерод в этих средах при данных условиях растворяется — сказали классики и были абсолютно правы. Но нужно было сделать и следующий шаг: ответить на вопрос, почему так происходит? Экспериментаторы пришли к выводу, что есть две группы растворителей углерода: алмаз-продуцирующие и... (что

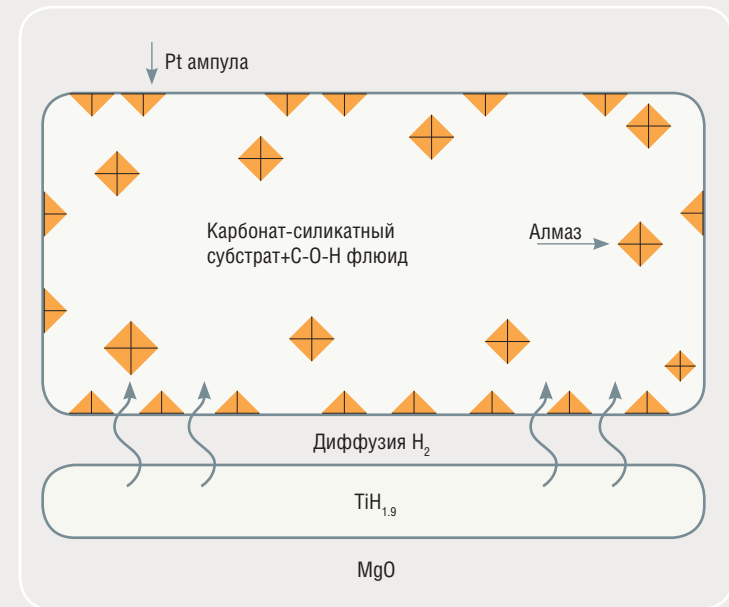


Впервые исследованы процессы кристаллизации алмаза в щелочных карбонатно-флюидных системах, моделирующих состав мантийного флюида, при P – T -параметрах, соответствующих условиям образования природного алмаза. Принципиально важной особенностью этих систем является значительный индукционный период, предшествующий нуклеации и росту алмаза, который может достигать 100 часов. До получения этих результатов считалось, что только расплавы металлов (Fe, Ni, Co) способны обеспечить синтез алмаза при температурах и давлении, соответствующих природному алмазообразованию

Условия экспериментального моделирования процессов алмазообразования в мантии Земли

Исходно в платиновую ампулу помещается смесь из карбонатов и оксидов, вне ампулы располагается источник водорода — гидрид титана. При высоких давлении и температуре в ампуле происходит взаимодействие оксидов и карбонатов с образованием силикатов и CO_2 :
 $2\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (форстерит) + 2CO_2
 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид) + 2CO_2
 $3\text{MgCO}_3 + 3\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гранат) + 3CO_2 .
 Параллельно с этими реакциями гидрид титана разлагается, а образовавшийся водород проникает в ампулу и реагирует с CO_2 :
 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$ (алмаз).
 Совокупность процессов, реализованных в данных экспериментах, — один из возможных сценариев генерации флюида в мантии и образования алмаза в условиях термохимических плюмов

Схема кристаллизации алмаза при карбонат-силикатном взаимодействии



делать) графит-продуцирующие. Тех, кто занимался технологическими проблемами синтеза алмаза, такое объяснение вполне устроило. А вот геологов — нет. Почему? Да потому, что алмаз в природе находится в основном в кимберлитах (карбонатно-силикатных породах), да и включения в алмазах, как уже отмечалось, состоят преимущественно из силикатов, оксидов и сульфидов.

«Не будем нервничать, — сказали экспериментаторы, — вот вам модель образования алмаза в природе... из расплава железа и никеля. Ведь сами говорили, что где-то там, в ядре Земли есть расплав металлов... и состав подходит, а главное — алмазы образуются». В общем, огорчились и те и другие, и продолжили заниматься каждый своим делом: одни — синтезировать алмазы, другие — искать их в природе. Говоря современным языком, на том этапе «интеграции» не получилось.

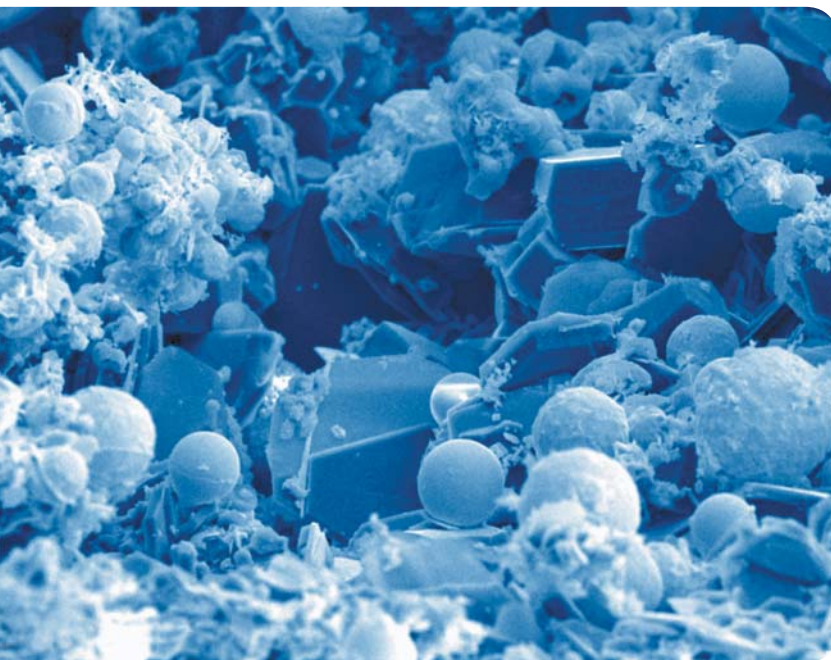
Тем не менее успехи были весьма значительные. Одно только открытие микроалмазов в гранатах и цирконах метаморфических пород Кокчетавского массива чего стоит (Sobolev, Shatsky, 1990). Экспериментаторы тоже не сидели сложа руки. Проблемой синтеза алмаза в неметаллических расплавах заинтересовались в Японии. Появились сообщения о кристаллизации алмаза в расплавах карбонатов при давлении 75 тыс. атм. и температуре около 2000 °С.

«Интересно, — сказали геологи, — но P – T -параметры (давление-температура) слишком высоки для природных процессов». К проблеме подключились научные

коллективы из Англии, США, России (Черноголовка и Новосибирск), однако каждый пошел своим путем.

Учитывая, что одним из важнейших геологических факторов является время, мы снизили параметры и увеличили продолжительность экспериментов до нескольких часов. Алмаза нет. Еще увеличили длительность — и вот он, алмаз! И температура «всего» 1700 °С. «Температура выше, чем в природе», — сказали геологи. Что делать дальше? Добавили воды и еще увеличили длительность. Процесс кристаллизации алмаза пошел активнее. Да и состав в общем-то подходящий — щелочной карбонат, H_2O и CO_2 (микровключения подобного состава все чаще и чаще стали находить в природных алмазах). Еще снизили давление и температуру, а время увеличили до 100 часов. И снова — алмаз! При давлении 57 тыс. атм. и температуре всего 1150 °С. Ура! Параметры как природные, и даже ниже, чем в металл-углеродных системах. Это был результат, достойный «Nature», даже с учетом всех строгостей самого авторитетного в мире научного журнала (Pal'yanov et al., 1999).

Конечно, в природе все сложнее, чем в лаборатории (Похиленко, 2007). Экспериментальными исследованиями по карбонат-силикатным взаимодействиям нам удалось доказать, что карбонаты могут быть не только средой кристаллизации, но и источником углерода алмаза (Pal'yanov et al., 2002). В результате в модельных системах удалось создать условия для совместной кристаллизации алмаза и других мантийных минералов, таких как пироп, оливин, пироксен и коэсит (Pal'yanov et al., 2005).



Об алмазе — самом загадочном минерале на Земле — читайте также в статье чл.-корр. РАН Н. П. Похиленко «Алмазный путь длиной в 3 миллиарда лет» («Наука из первых рук», №4, 2007 г.)

Наука не стоит на месте. Появляются новые данные о составе микро- и даже нановключений в природных алмазах. В таких включениях были обнаружены не только карбонаты, но также и хлориды и еще масса всякой «экзотики». Возникают новые и новые модели образования алмаза. Нужно детально все проверить и разобраться в механизмах кристаллизации алмаза (Pal'yanov et al., 2007).

Наша история о том, где растут алмазы подходит к концу, а история применения алмаза в высокотехнологических областях науки и техники только начинается. Да и в геологической науке осталось еще много загадок, связанных с происхождением этих великолепных кристаллов.

Литература

Добрецов Н. Л., Курдюшкин А. Г., Курдюшкин А. А. Глубинная геодинамика. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001, 2-е изд., 409 с.

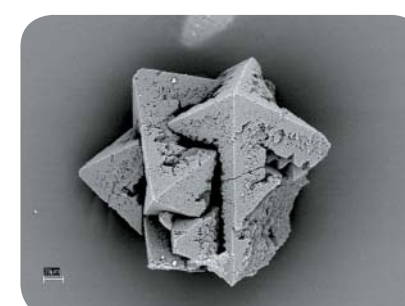
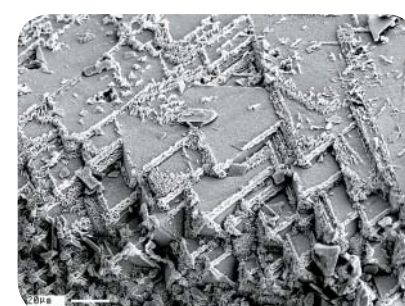
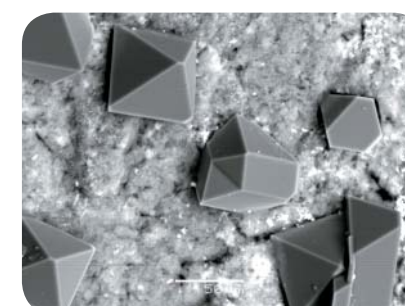
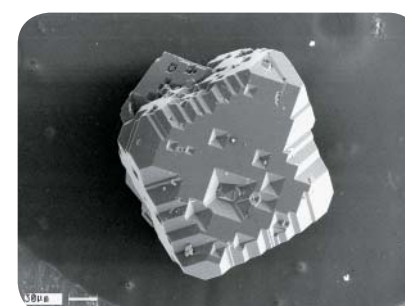
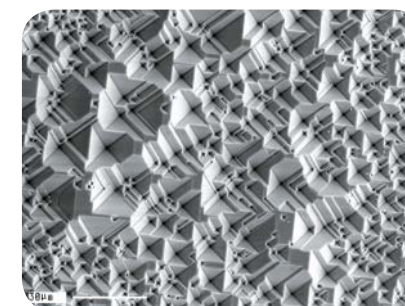
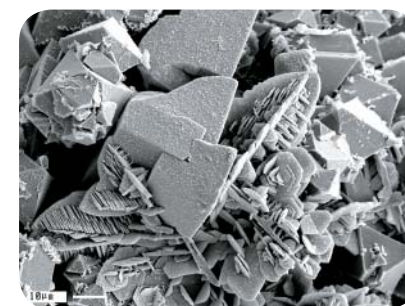
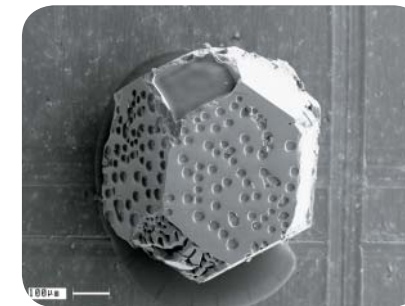
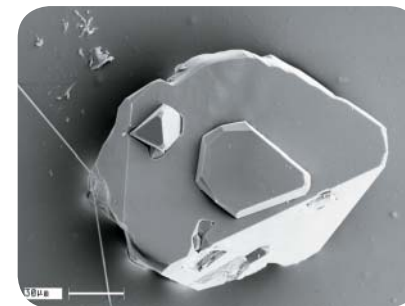
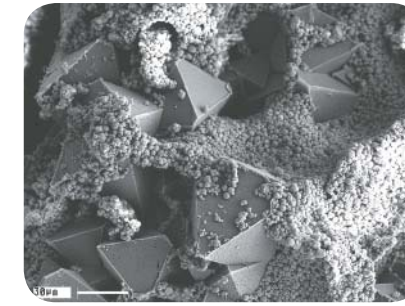
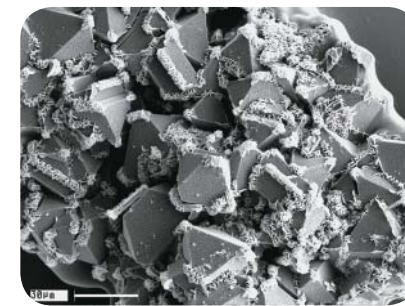
Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М., Хохряков А. Ф., Чепуров А. И., Годовиков А. А., Соболев Н. В. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера» // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. №5. С. 1221–1224.

Похиленко Н. П. Алмазный путь длиной в три миллиарда лет. // Наука из первых рук. 2007. № 4 (16). С. 28–39.

Соболев Е. В. Тверже алмаза. Новосибирск: Наука, 1989. 190 с.

Соболев В. С. Условия образования месторождений алмазов // Геология и геофизика. 1960. № 1. С. 7–22.

Так в электронном микроскопе выглядят алмазы и другие кристаллы (графит, коэсит, магнетит), полученные в экспериментах по моделированию процессов природного алмазообразования



Pal'yanov Yu. N., Sokol A. G., Borzdov Yu. M., Khokhryakov A. F., Soboлев N. V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // Nature. V. 400. 29 July 1999. P. 417–418

Pal'yanov Yu. N., Sokol A. G., Borzdov Yu. M., Khokhryakov A. F., Soboлев N. V. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // Amer. Mineral. 2002. V. 87. №7. P. 1009–1013

Pal'yanov Yu. N., Sokol A. G., Tomilenko A. A., Soboлев N. V. Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction. Eur. J. Mineralogy. 2005. V. 17. P. 207–214

Pal'yanov Yu. N., Shatsky V. S., Soboлев N. V., Sokol A. G. The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // roc. Nat. Acad. Sci. USA. 2007. V. 104. P. 9122–9127

Shigley J. E., Fritsch E., Koivula J. I., Soboлев N. V., Malinovsky I. Yu., Pal'yanov Yu. N. The gemological properties of Russian gem-quality synthetic yellow diamonds // Gems & Gemology. 1993. V. 29. P. 228–248

Soboлев N. V., Shatsky V. S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks // Nature. 1990. V. 343. P. 742–746

Автор и редакция благодарят А. Ф. Хохрякова, А. Ю. Могилеву, А. Г. Сокола, Т. В. Молявину и И. Н. Курдюшова за помощь в подготовке статьи и иллюстративного материала.