

**СВЯЗЬ СКОРОСТЕЙ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА
В K-Na-Mg-Ca-КАРБОНАТ-УГЛЕРОДНОМ
РАСТВОРЕ-РАСПЛАВЕ С ДАВЛЕНИЕМ**

Солопова Н.А. (геол. ф-т МГУ), **Литвин Ю.А., Спивак А.В., Муханова А.Г.,**

Редькина Л.П. (ИЭМ РАН), **Урусов В.С.** (геол. ф-т МГУ)

solopenok@yandex.ru; факс: (496) 524 9687; тел.: (496) 522 5876

Ключевые слова: *многокомпонентные карбонатные растворители углерода, спонтанная нуклеация, радиальные скорости роста кристаллов алмаза*

Ранее выполнялось экспериментальное исследование процессов массовой кристаллизации алмаза в многокомпонентном K-Na-Mg-Fe-Ca-C-карбонатном расплаве-растворе углерода при давлении 8.5 ГПа и переменной температуре в интервале 1300-1720°C [1]. При этом в зависимости от температуры при постоянном давлении были изучены такие важные кинетические характеристики этих процессов, как плотность нуклеации алмазной фазы и скорость роста кристаллов алмаза. Установлена определенная связь кинетических параметров кристаллизации алмаза с РТ условиями эксперимента, что не противоречит предварительным оценкам [2, 3].

Изучение процессов кристаллизации алмаза в преимущественно карбонатных расплавах, которые химически близки к ростовым средам природных алмазов [4,5], имеет существенное влияние на развитие синтетической химии алмаза. Это обусловлено тем, что по эффективности массовой кристаллизации процессы образования «карбонат-синтетического алмаза» сопоставимы с процессами синтеза алмаза в расплавах тяжелых металлов (Fe, Ni, Mn, Co и др.). Возможность кристаллизации алмаза в металлических расплавах-растворах углерода была прогнозирована автором первой реалистической кривой равновесия графит-алмаз, определенной по термодинамическим данным [6]. Впоследствии этот прогноз был экспериментально реализован в Швеции [7] и США [8] в 1950–х гг. Высокая кинетическая эффективность массовой кристаллизации «металл-синтетического алмаза» стала основой промышленной химической технологии синтеза алмаза, которая получила широкое развитие.

Вместе с тем, ростовые особенности «карбонат-синтетического» и «металл-синтетического» алмазов, как и физические свойства, обусловленные их реальной примесной структурой, различны. В этом различии сказывается определяющее влияние химизма ростового расплава. Так, механизмы гранного роста имеют различия принципиального значения. В случае кристаллов «карбонат-синтетического» алмаза доминирующим является заращивание граней исключительно «октаэдрическими» слоями и, соответственно, формирование октаэдрической огранки, что является также определяющей кристалломорфологической чертой природного алмаза мантийного генезиса (т.е., кристаллы сложены только октаэдрическими пирамидами роста). Это контрастирует со способом формирования «металл-синтетического» алмаза, в огранке которого доминирует кубооктаэдрический мотив (т.е. кристаллы сложены разноименными октаэдрическими и кубическими пирамидами роста). Эти особенности роста и химические различия ростовых расплавов определяют составы и концентрации как ростовых включений, так и структурных примесей кристаллов алмаза и, соответственно, физические и механические свойства обеих рассматриваемых разновидностей синтетических алмазов. Важным моментом также являются радикальные химические различия изучаемых в каждом случае растворителей углерода, чем определяется их контрастное поведение в экологическом плане в случае промышленных масштабов применения. Тяжелые металлы, участвующие в производстве «металл-синтетического алмаза», в завершающей стадии химико-технологического цикла при выделении алмазной фракции из продуктов синтеза становятся особенно опасными для окружающей среды, так как переводятся в растворимые формы. Удаление же остаточного карбонатного вещества, не содержащего тяжелых металлов, из технологического продукта при выделении алмазной фракции, которую получают с использованием карбонатных растворителей, может быть осуществлено экологически безопасными способами.

Главной целью настоящего экспериментального исследования является изучение связи кинетических параметров кристаллизации алмаза в карбонат-углеродных расплавах с давлением при его понижении в направлении кривой равновесия графит-алмаз при постоянной температуре. Ожидается, что в этом направлении в условиях массовой кристаллизации могут последовательно формироваться алмазные фракции с относительно более крупными монокристаллами «карбонат-синтетического алмаза». Вместе с тем, выявление закономерностей кристаллизации алмаза в карбонат - углеродных расплавах может представлять интерес не только для синтетической химии алмаза как сверхтвердого материала, но и использовано для раскрытия кинетических особенностей формирования природного алмаза в мантийных карбонатитовых ростовых средах.

Методы исследования

В качестве стартовых материалов использована гомогенизированная смесь карбонатов с данным составом (мас. %): K_2CO_3 35.0, Na_2CO_3 10.0, $MgCO_3$ 25.0, $CaCO_3$ 30.0, это безжелезистый вариант карбонатного состава, изученного ранее [1]: K_2CO_3 27.21, Na_2CO_3 2.89, $MgCO_3$ 17.36, $CaCO_3$ 26.91, $FeCO_3$ 25.63. В большей степени оба карбонатных состава химически воспроизводят компоненты многокомпонентной карбонатной составляющей вещества карбонатитовых включений в алмазах Ботсваны [9]. Графит использовался в качестве источника углерода. Опыты проводились на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» с тороидальным уплотнением и ячейкой из литографского камня и трубчатым графитовым нагревателем при стандартной температуре 1610 °C и разных давлениях 7.0 - 8.5 ГПа, и выдержках в 5-30 минут. Точность измерения давления $\pm 0,1$ ГПа, температуры ± 20 °C. Экспериментальные образцы исследовались в ИЭМ РАН на электронном микроскопе. Tescan Vega II XMU. Количество спонтанных кристаллов в объеме образца после закалки и затвердевания ростовой среды использовалось как относительный показатель плотности нуклеации алмазной фазы («выжившие зародыши»).

Экспериментальные результаты

Условия проведенных экспериментов представлены на рис.1. По PT параметрам все экспериментальные точки находятся в поле термодинамической устойчивости алмаза в области лабильно пересыщенных углеродом к алмазу растворов [3]. Полученные образцы (темные фазы - алмаз, светлые - расплав после закалки) изображены на рис. 2-13. Также на PT - диаграмме на рис.1 нанесены экспериментальные точки [1], для интервала температур 1300-1750°C при постоянном давлении 8.5 ГПа (выдержка 30 минут). Это позволяет изучить изменение скорости кристаллизации алмаза с понижением давления и оценить направление уменьшения пересыщения раствора углерода к алмазу в зависимости от PT - параметров. Было выявлено, что степень пересыщения к алмазу уменьшается при приближении к границе равновесия графит/алмаз.

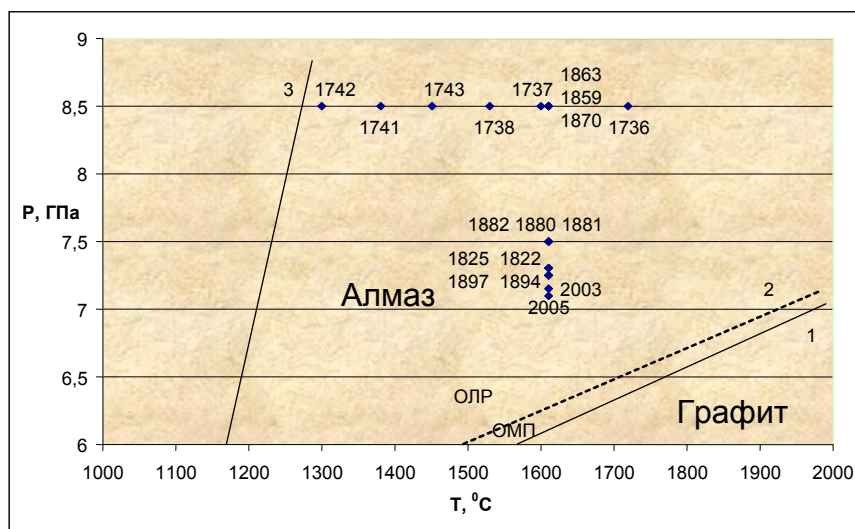


Рис.1. Условия эксперимента на PT – диаграмме кристаллизации алмаз (черные точки и номера опытов): 1 - граница равновесия графит - алмаз [10], ОЛР и ОМП - области лабильно и метастабильно пересыщенных растворов углеродом по отношению к алмазу, 2 - кинетическая граница ОЛР/ОМП, 3 - линия эвтектического плавления карбонат - графитовой смеси.

P = 8.5 ГПа

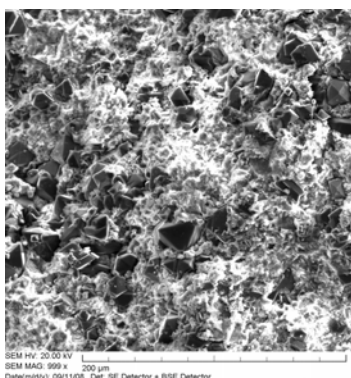


Рис.2. Опыт №1863 (3 мин)

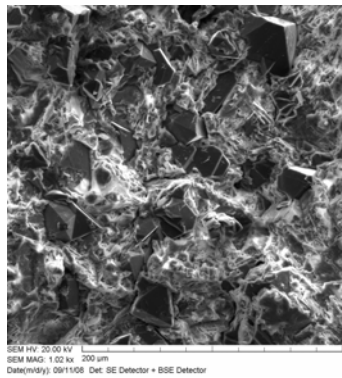


Рис.3. Опыт №1859 (10 мин)

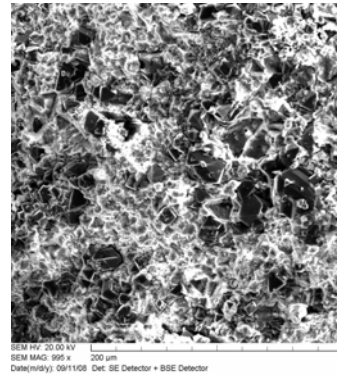


Рис.4. Опыт №1870 (30 мин)

В опытах 1859, 1863 и 1870 (рис. 2-4) наблюдается интенсивная спонтанная нуклеация алмаза с плотностью от $1.7 \cdot 10^4$ до $1.0 \cdot 10^5$ зерен/ мм^3 , средний линейный размер кристаллов 30 мкм (минимальный размер - 9 мкм, максимальный - 45 мкм).

P = 7.5 ГПа

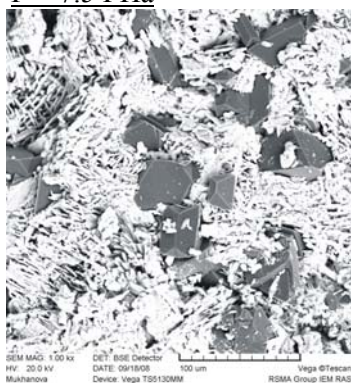


Рис.5. Опыт №1882 (5 мин)

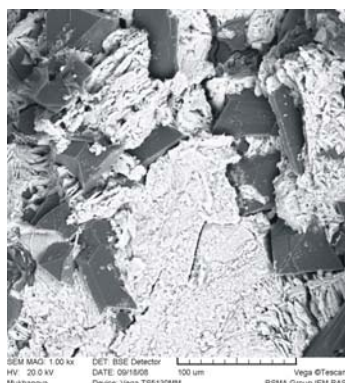


Рис.6. Опыт №1880 (10 мин)



Рис.7. Опыт №1881 (30 мин)

При более низком давлении для опытов 1880 - 1882 (рис. 5-7) средний линейный размер кристаллов 60 мкм (минимальный - 15 мкм, максимальный - 160 мкм), плотность нуклеации варьирует от $1.5 \cdot 10^3$ до $5.0 \cdot 10^3$ зерен/ мм^3 .

P = 7.3 ГПа

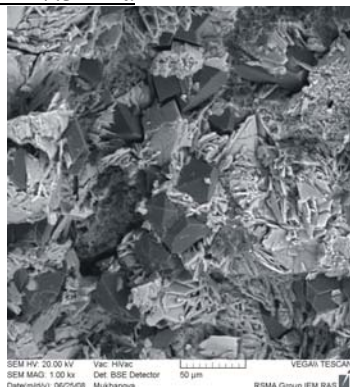


Рис.8. Опыт №1825 (5 мин)

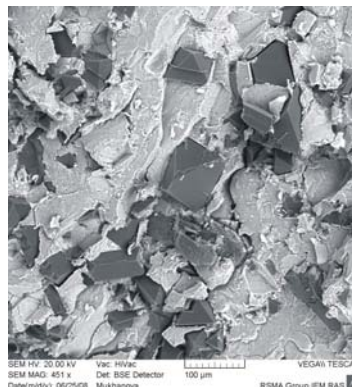


Рис.9. Опыт №1822 (30 мин)

При дальнейшем понижении давления в опытах 1822 и 1825 (Рис.8,9) спонтанная нуклеация характеризуется значениями $1.8 \cdot 10^3$ - $1.0 \cdot 10^4$ зерен/мм³, средний линейный размер кристаллов достигает 80 мкм (мин. - 18 мкм, макс. - 140 мкм).

P = 7.25 ГПа

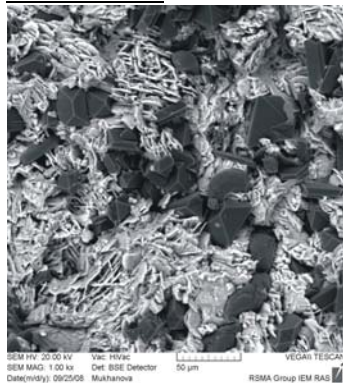


Рис.10. Опыт №1897 (5 мин)

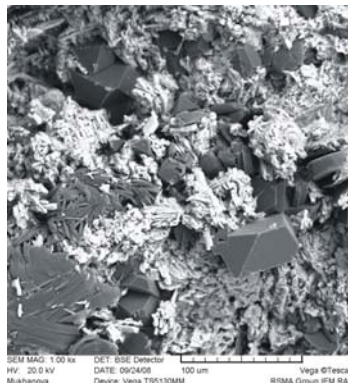


Рис.11. Опыт №1894 (10 мин)

При понижении давления в опытах 1894 и 1897 до 7.25 ГПа (рис. 10, 11) плотность спонтанной нуклеации равна $2.4 \cdot 10^3$ - $4.2 \cdot 10^3$ зерен/мм³, линейный размер кристаллов - 70 мкм (мин.-13 мкм, макс.-130 мкм). В закалочном расплаве совместно с алмазом появляется термодинамически нестабильная графитовая фаза (в виде черных блестящих монокристаллических пластин). Это является своеобразным сигналом о близости критической границы для поля спонтанной нуклеации алмаза (т.е. области лабильных пересыщений карбонатного расплава растворенным углеродом по отношению к алмазу).

P = 7.15 ГПа

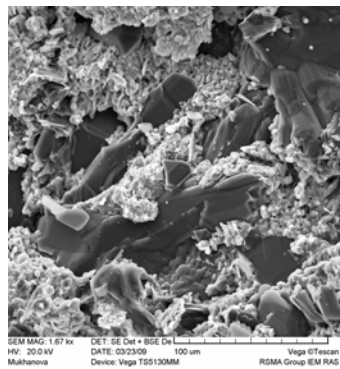


Рис.12. Опыт №2003 (30 мин)

P = 7.1 ГПа

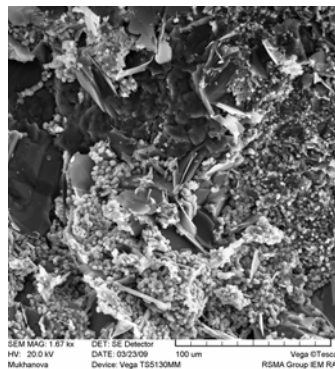


Рис.13. Опыт №2005 (30 мин)

С дальнейшим понижением давления до 7.15 в опыте 2003 (рис. 12) и 7.1 ГПа в опыте 2005 (рис. 13) спонтанная нуклеация алмаза подавляется, и рост возможен только на затравке алмаза (область метастабильно пересыщенных углеродом к алмазу растворов). В закалочном расплаве обнаруживается только многочисленные монокристаллики термодинамически нестабильного графита, образованные в результате его массовой спонтанной кристаллизации.

Обсуждение результатов

В ходе работы в условиях спонтанной нуклеации и массовой кристаллизации алмаза при давлениях от 7.0 до 8.5 ГПа, постоянной температуре в 1610⁰С и выдержках в 5-30 мин. обнаруживается зависимости размеров монокристаллических индивидов алмаза и плотности нуклеации алмазной фазы от давления.

Графики зависимости линейных размеров кристаллов от давления показывают, что вне зависимости от времени выдержки эксперимента линейный размер кристаллов алмаза увеличивается с понижением давления (рис. 14).

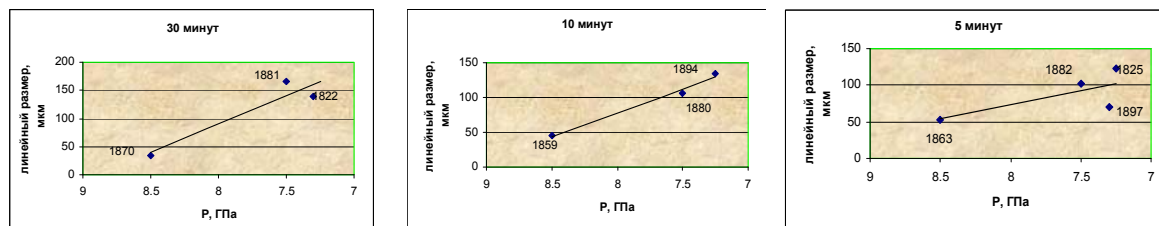


Рис.14. Графики зависимости линейного размера кристаллов алмаза от давления

На следующих графиках (рис.15) изображена зависимость плотности нуклеации алмаза от давления. Выявлено, что она заметно понижается с уменьшением давления.

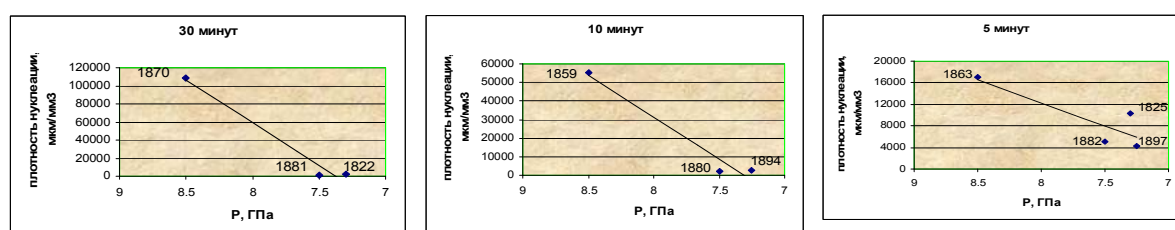


Рис.15. Графики зависимости плотности нуклеации алмаза от давления

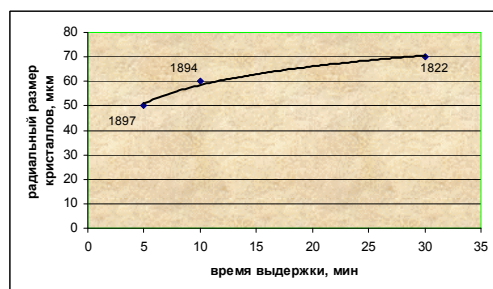


Рис.16. График зависимости радиального размера кристаллов алмаза от времени выдержки

Кроме того, было установлено, что при увеличении времени выдержки радиальный размер кристаллов увеличивается в экспоненциальном приближении (рис. 16), что объясняется эффектом «потери объема». Данный эффект - это результат перехода менее плотного графита в более плотный алмаз в условиях сильного сжатия образца. В таком положении в результате увеличения плотности углеродной фазы давление стремится понизиться (так как общая нагрузка на образец не меняется), что приводит к снижению пересыщения в итоге до нуля. Таким образом, максимальный размер кристаллов может ожидать в некоторой критической точке по времени выдержки. Дальше критической точки пересыщение раствора углерода к алмазу исчезает (существует только насыщенный к алмазу раствор) и рост прекращается.

Таким образом, в данной работе изучено изменение пересыщения ростового раствора углеродом к алмазу, как главной движущей силы процесса кристаллизации алмаза в области его стабильности. Найдено, что максимальный размер спонтанных кристаллов ожидается в области низких давлений (7.25 - 7.3 ГПа) при постоянной температуре в 1610 °С и при некоторой критической выдержке. Данный результат важен для дальнейших исследований массовой кристаллизации и роста алмаза на затравке в условиях высоких давлений и температур.

Литература

1. Солопова Н.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А., Урусов В.С. Кинетические особенности кристаллизации алмаза в карбонат-углеродной системе (эксперимент при 8.5 ГПа) // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», №1(25) 2008, М.:ИФЗ РАН, 2008.
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/term-11e.pdf
2. Литвин Ю.А., Спивак А.В. Рост кристаллов алмаза при 5,5-8,5 ГПа в карбонат-углеродных расплавах-растворах, химических аналогах природных алмазообразующих сред // Материаловедение. 2004. № 3. С. 27-34.
3. Spivak A.V., Litvin Yu.A. Diamond syntheses in multi-component carbonate-carbon melts of natural chemistry: Elementary processes and properties // Diamond Relat. Mater. 2004. 13. P. 482-487.
4. Litvin Yu.A. High-pressure mineralogy of diamond genesis In Advances in High-Pressure Mineralogy (E. Ohtani, ed.) // Geological Society of America Special Paper. 421. 2007. P. 83-103.
5. Литвин Ю.А. Эксперимент в решении проблемы генезиса алмаза // Записки Российского Минералогического Общества. 2007. 13. 7. С. 138-158.
6. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. 1939. 8. 10. С. 1519-1534.
7. Liander H. Diamond synthesis // ASEA Journal. 1955. 28. P. 97-98.
8. Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Man-made diamond // Nature. 55. 6. P.54.
9. Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. 58. P. 761-771.
10. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res. 1976. 8. 14. P. 2467-2470.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/term-16.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна