Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции

и ордена Трудового Красного Знамени

Государственный университет имени М.В.Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Направление 511000 ГЕОЛОГИЯ

Кафедра КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ НИЖНЕЙ МАНТИИ

Студентка 214 группы Симонова Дария Аркадьевна

Заведующий кафедрой: д.х.н., профессор Еремин Н.Н.

Руководители: д.х.н., профессор Литвин Ю.А.

д.х.н., профессор Еремин Н.Н.

Рецензент: : д. г.-м. н., профессор Бобров А.В.

МОСКВА

2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..…3

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ……...…..5

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

2.1. Стартовые вещества и методы анализа……..11

2.2. Установка высоких давлений и температур типа «наковальня с лункой».....12

2.3. Многопуансонная установка высоких давлений и температур……....15

2.4. Установка высокого давления: аппарат с алмазными наковальнями и лазерным нагревом (DAC-LH)…….…….……...17

ГЛАВА 3. PT-ГРАНИЦА ОБЛАСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ГРАФИТА В ПОЛЕ АЛМАЗА……...……..…..20

ГЛАВА 4. PT-ГРАНИЦА ОБЛАСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ГРАФИТА В ПОЛЕ АЛМАЗА……...……..……..25

ГЛАВА 5. МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА МАГНЕЗИОВЮСТИТ - ПЕРОВСКИТ – СТИШОВИТ – КАРБОНАТ – АЛМАЗ: СИНГЕНЕЗИС «СВЕРХГЛУБИННОГО АЛМАЗА И ВКЛЮЧЕНИЙ (PT УСЛОВИЯ НИЖНЕЙ МАНТИИ)……...……....31

ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….…….……..41

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ……...…….….…42

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ДАННОЙ РАБОТЕ……...…….….……49

ВВЕДЕНИЕ

Современные исследования в области экспериментальной минералогии высоких давлений (Литвин, Жариков, 2000; Литвин и др., 2002) с использованием данных химической минералогии (Schrauder, Navon, 1994; Bulanova, 1995) сделали возможным воспроизведение процессов кристаллизации природных алмазов в опытах с расплавами карбонат-углеродных систем. Это позволяет переместить изучение синтеза алмаза в природных средах в сферу физико-химической технологии, физики и химии роста алмазов. Начаты систематические исследования роста кристаллов алмаза в многокомпонентных средах, химически подобных природным (Литвин, Спивак, 2003)

Задачами настоящей работы было: (1) моделирование состава многокомпонентной ростовой среды на основе литературных данных (2) проведение серии экспериментов при PT переходной зоны и нижней мантии (3) раскрыть механизм физико-химической транформации алмаза и особенности нуклеации и роста алмаза и сингенетичных фаз (4) определение *PT*-границы существования метастабильного графита в поле термодинамической стабильности алмаза при давлениях до 50 ГПа.

Для проведения экспериментов в работе использована современные аппараты высоких давлений и температур типа «наковальня с лункой», алмазные наковальни и многопуансонная установка. Для анализа полученных в опытах минеральных фаз применены аналитические методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрорентгеноспектрального анализа и Рамановской спектроскопии.

Работа выполнялась на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ, в Институте экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка) и Баварском Геоинституте (Университет в Байройте, Германия).

Автор признателен профессору Ю.А. Литвину (ИЭМ РАН) и к. г.-м. н., с.н.с. Еремину Н.Н. (кафедра кристаллографии и кристаллохимии Геологического ф-та МГУ) за научное руководство и всестороннее содействие при выполнении дипломной работы, ст. н. с., к. г.-м. н. А.В. Бовкун, ст. научн. сотрудникам к. г.-м.н. А.В. Кузюре и к. ф.-м. н. К.В. Вану за консультации, помощь и сотрудничество при проведении экспериментальных и микрозондовых исследований в ИЭМ РАН, ст. н. с., к.г.-м.н. А.В. Спивак и проф. Л.С. Дубровинскому за консультации, помощь и сотрудничество при проведении экспериментальных и микрозондовых исследований в Баварском Геоинституте Университета в Байройте (Германия), а также за техническую помощь сотрудникам

лаборатории флюидно-магматических процессов ИЭМ РАН А.И. Шпагину и Л.П. Редькиной.

В работе использованы следующие условные обозначения:

C – углерод

Carb - карбонат

Carb* - карбонатные минералы многокомпонентных систем

D – алмаз

Fbrdss – твердый растор бриджманита и FeSiO3

G - графит

L – расплав

Lcarb-sil – карбонатно-силикатный расплав

(PerWus)ss– твердый раствор периклаза и вюстита

Pv – перовскит

Sil - силикат

Sti –стишовит

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Алмаз обладает особыми ценными свойствами: высокие твердость и теплопроводность, устойчивость к химически агрессивным средам, прозрачность в широком диапазоне электромагнитных волн; алмаз является широкозонным полупроводником и др. Эти свойства позволяют использовать алмаз в качестве абразивного и режущего инструмента в современной материалообрабатывающей индустрии, в качестве ювелирного сырья, вместе с тем алмазные материалы перспективны для полупроводниковой техники в экстремальных условиях. Имеюся примеры использования их физических свойств в оптоэлектронике, детекторах ионизирующих излучений, теплоотводах и т.п.) Широкое применение алмаза в абразивной промышленности стало возможным в результате искусственного получения алмаза, минерала мантийного происхождения представляющего собой высокоплотную модификацию углерода с уникальными свойствами.

Активные исследования алмаза, минерала углерода с уникальными физическими и химическими свойствами, ведутся широким фронтом кристаллографами, физиками, химиками, минералогами и материаловедами. Сочетание экстремальной твердости и прозрачности обеспечили монокристаллам алмаза свойства драгоценного камня. Вместе с тем алмаз имеет определяющее значение, как уникальный материал современной экспериментальной аппаратуры высоких давлений и температур с алмазными наковальнями, в развитии фундаментальных научных исследованиях, в особенности, в изучении физических и физико-химических свойств вещества мантии и ядра Земли на всех глубинах. Вопросы образования алмаза и происхождения минеральных включений в них относятся к актуальным, ключевым проблемам генетической минералогии.

Алмаз является минералом высокого давления, образовавшимся в условиях мантии Земли. В природных алмазах содержатся первичные включения фаз, подобных мантийным минералам с глубин 150–800 км, где мантийное вещество испытывает давления от 6 до 30 ГПа. По распространенным представлениям, алмаз, благодаря первичным включениям, является «окном» или даже «космическим посланником» (Harlow, Davies, 2005) в глубины Земли, доставляя к поверхности сингенетические с ним минералы верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии. При этом первичные включения в алмазах помогают раскрыть химические и фазовые составы многокомпонентных гетерогенных материнских сред алмазов и ассоциированных фаз.

В настоящее время в промышленности используются «металл – синтетические» алмазы (ростовыми средами которых являются металлические расплавы с растворенным углеродом), производство которых достаточно трудоемко, дорогостояще и экологически небезопасно. В связи с этим поиск новых способов синтеза алмаза, развитие методов управляемой кристаллизации и получение новых алмазных материалов с контролируемым примесным составом и заданными физико-химическими свойствами является актуальной задачей. Современные исследования в области экспериментальной минералогии высоких давлений с использованием аналитических методов сделали возможным воспроизведение химических условий и процессов кристаллизации природных алмазов в опытах с расплавами в карбонат - углеродных и силикат – оксид – карбонат- углеродных системах. Это позволяет перенести изучение «природных синтезов» алмаза в сферу физики и химии роста кристаллов.

Перспективным направлением является использование аналогов природных алмазообразующих сред в технологических процессах получения ювелирных и близких к ним по качеству монокристаллов алмаза. В настоящее время данными физико-химического эксперимента и аналитической минералогии включений в природных алмаза обоснована мантийно-карбонатитовая теория генезиса алмаза (Litvin, 2007; Литвин и др., 2012). Решающее значение в раскрытии алмазообразующих веществ материнских сред принадлежит физико-химическому эксперименту и последовательному применению критерия сингенезиса алмазов и включений (Литвин, 2009). Критерий сингенезиса позволяет достоверно раскрыть химический состав материнских сред алмазов по их физико-химической способности обеспечить кристаллизацию алмазов и сопряженное формирование всей совокупности парагенных и ксеногенных фаз-включений.

Прямым источником информации о составах природных алмазообразующих сред является вещество первичных или сингенетичных включений в алмазах мантийного происхождения. Включения в алмазах, находящиеся в условиях химической изоляции и не испытавшие воздействия внешней среды, позволяют получить достоверную информацию о глубинных алмазообразующих процессах. Именно поэтому изучение включений в алмазах несет наиболее достоверную информацию о химическом и фазовом составе и PT – условиях природного алмазообразования.

Первые попытки обнаружить среди включений в алмазах, кроме верхне-мантийных образований, реликты вещества нижней мантии появились начиная с 1980-х годов. Найти первые зёрна минералов, достоверно образовавшихся в нижней мантии, удалось только в конце 1980-х - начале 1990-х годов. С тех пор количество таких находок существенно

увеличилось (особенно в последние годы, с развитием «нано-минералогии» и аналитических возможностей), однако оно всё ещё довольно ограничено. Тем не менее, их значение для генезиса алмаза, реконструкции реального строения глубинных зон Земли и понимания её истории развития весьма велико.

В настоящее время известно пять наиболее изученных групп включений вещества нижней мантии в алмазах: (1) из кимберлитовой трубки Коффифонтейн в ЮАР; (2) из россыпей и кимберлитов района Джуина в Бразилии; (3) из россыпей района Канкан в Гвинее; (4) из кимберлитовых трубок Северо-Западных Территорий в Канаде; (5) из кимберлитов и древних россыпей Южной Австралии.

В алмазах из кимберлитовой трубки Коффифонтейн (ЮАР) впервые была обнаружена ассоциация ферропереклаз+бриджменит (Scott Smith *et al.*, 1984, Moore *et al.*, 1986). Первоначально бриджменит описывался как высокоглинозёмистый энстатит и был известен как Mg-перовскит; он получил свое название в 2014г. (Tschauner *et al.*, 2014).

Многочисленные зёрна ферропериклаза, бриджменита, Ca-перовскита и ассоциирующих с ними в качестве включений в алмазах и других глубинных минералов были найдены в россыпи Сао-Луис (штат Мато Гроссо, Бразилия) и детально изучены (Wilding *et al.*, 1991; Harte and Harris, 1994; Harris *et al.*, 1997; Harte *et al.*, 1999; Hutchison *et al.*, 2001). Благодаря этим работам началось систематическое изучение минеральных ассоциаций нижней мантии из района Джуина (россыпь Сао-Луис). Кроме того, минеральные ассоциации нижней мантии обнаружены в алмазах из других россыпей этого района: Мутум, Вермельо, Чикориа (Kaminsky *et al.*, 2001) и Сорисо (Hayman *et al.*, 2005). Первоисточник этих россыпей – кимберлитовая трубка Пандера, алмазы из которой содержат включения нижней мантии (Kaminsky *et al.*, 2009a, 2010). Алмазы кимберлитовой трубки Коллиер-4 (район Джуина) также содержат включения минералов нижней мантии (Kaminsky *et al.*, 2009a; Bulanova *et al.*, 2010). Все выше перечисленные примеры обнаружения минеральных ассоциаций нижней мантии позволяет отнести район Джуина к одному из основных источников данных о веществе алмазообразующих сред нижней мантии.

Особенностью алмазов из россыпи Канкан (Гвинея) является то, что количество алмазов с минеральными включениями минералов нижней мантии преобладает над включениями фаз верхней мантии (Stachel *et al.*, 2000, 2002).

Включения минеральных фаз нижней мантии в алмазах из трубки DO-27 (провинция Слейв, Канада) составляют 11 % от общего числа включений. Кроме того, включения ферропериклаза, SiO_2 и Ca-перовскита были обнаружены в алмазах трубок DO-18, Ранч

Лейк и А-21 (Davies *et al.*, 2004). В алмазах из трубки Панда кроме включений ферропериклаза найдены ассоциирующие с ним SiO_2, Са-перовскит, «оливин» и шпинель. Общее количество включений минералов нижней мантии составляет 5% от всех включений в алмазах (Tappert *et al*., 2005). Сообщается о множестве включений ферропериклаза в алмазах трубки А-154S, район Слейв (Donelly *et al*, 2007; van Rythoven, Schulze, 2009).

В ранней работе Scott Smith *et al.* (1984) описывались два зерна ферропериклаза и энстатит из кимберлитовой дайки в районе Орроroo (Южная Австралия). В современных работах сообщалось о находках нижне-мантийных минералов (ассоциации ферропериклаза, бриджменита и «оливина») в алмазах кимберлитовой дайки К7 и в алмазах из древних россыпей района Орроoро в Южной Австралии (Tappert *et al*., 2009).

Этими работами положено начало систематическому изучению минеральных ассоциаций НМ из включений в алмазах. Минеральный состав такого рода включений весьма разнообразен, в настоящее время выделяют три ассоциации (Kaminsky *et al.*, 2009; Kaminsky, 2012).

Ультраосновная *(ультрабазитовая)* ассоциация выделена по аналогии с ультраосновным парагенезисом ВМ; принадлежность к ней минерала определяется его участием в ассоциации или срастанием с ферропериклазом и бриджменитом. Обнаружены Са-перовскит (Harte et al., 1999; Hayman et al., 2005), стишовит (Kaminsky et al., 2001; Tappert et al., 2005), TAPP (Kaminsky et al., 2001; Hayman et al., 2005), фазы с составами оливина (Hayman et al., 2005), шпинели (Tappert et al., 2005; Bulanova et al., 2010) и хромшпинели (Kaminsky et al., 2001), сфен (Kaminsky et al., 2009a), пикроильменит, самородные железо (Stachel et al., 2000; Kaminsky et al., 2009a) и никель (Davis et al., 2004). Наиболее распространенным минералом ультраосновной ассоциации является ферропериклаз (Mg,Fe)O. Зерна ферропериклаза составляют, в некоторых районах, до 70-75 % всех нижнемантийных включений. Высокое содержание ферропериклаза может быть объяснено его устойчивостью в отличие от бриджменита (Dubrovinsky et al., 2001). Состав ферропериклаза характеризуется широким диапазоном магнезиальности *mg*=0.36-0.90, включающим значения для магнезиовюстита.

Магнезиальность бриджменита, в отличие от ферропериклаза, довольно постоянна и, в соответствии с коэффициентом распределения для природной пары ферропериклаз – бриджменит, выше, чем у ферропериклаза, *mg* = 0,88-0,96 (Kesson и Fitz Gerald, 1991; Harte *et al*., 1999).

Примером другой, ***эклогитовой*** *(базитовой)* ассоциации включений в нижнемантийных алмазах (по аналогии с эклогитовым парагенезисом ВМ) является совместное образование «фазы Эгг» и стишовита (Wirth et al., 2007). Интересна ассоциация стишовита (нередко в сростках) с фазами периклаз-вюститовых твердых растворов (Mg,Fe)O, которые являются индикаторными минералами коренного вещества НМ. Это позволяет считать стишовит также *in situ* минералом НМ. Устойчивая в НМ ассоциация оксидов (Mg,Fe)O и SiO_2 (стишовит) парадоксальна, поскольку для ВМ и ПЗ она невозможна из-за реакций кварца или коэсита с MgO и FeO с образованием $MgSiO_3$ (энстатит) и $FeSiO_3$ (ферросилит). По оценкам (Литвин, 2014; Litvin et al., 2014) физико-химический механизм «стишовитового парадокса» в магматических системах НМ и алмазообразующих расплавах связан с перитектической реакцией бриджменита. Ранее глиноземистая «фаза Эгг» ($AlSiO_3OH$) идентифицирована в экспериментальных образцах базальтовых составов при 25-28 ГПа. При этом мэйджорит оставался устойчивым в ассоциации с бриджменитом (Irifune and Ringwood, 1993; Sano et al., 2004; Akaogi, 2007).

Симптоматично, что достаточно представительная ***карбонатитовая*** ассоциация обнаруживается в виде микро- и нано-включений в сверхглубинных алмазах ПЗ и НМ. Карбонатные включения в сверхглубинных алмазах представлены $MgCO_3$, $FeCO_3$, $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$. Магнезит найден совместно с доломитом в полиминеральном включении карбонатитовой ассоциации в глубинном алмазе (Kaminsky and Wirth, 2013). Обнаружены также щелочные карбонаты ньеререит $Na_2Ca(CO_3)_2$ и нахколит $NaHCO_3$ (Kaminsky *et al.*, 2009).

Карбонатные фазы ассоциируют с Mg_2SiO_4-рингвудитом, $CaSiO_3$-, $CaTiO_3$-перовскитами, а также с бриджменитом $(Mg,Fe)SiO_3$, ферропериклазом (Mg,Fe)O, мэйджоритовым гранатом и другими минералами ПЗ и НМ (Brenker *et al.*, 2007; Kaminsky *et al.*, 2009; Wirth *et al.*, 2009).Первичные включения карбонатов в сверхглубинных алмазах могут свидетельствовать об определяющем значении карбонат-оксид-силикатных («карбонатитовых») расплавов с растворенным углеродом в генезисе алмаза в условиях ПЗ и НМ Земли. В связи с этим проблема фазового состояния карбонатных веществ при их плавлении на глубинах ПЗ и НМ приобретает особое значение. Можно полагать, что в образовании алмазообразующей мантийной карбонатитовой среды решающее значение принадлежит карбонатным расплавам, поскольку они являются эффективными растворителями силикатов, алюмосиликатов, оксидов, летучих и др. соединений и способны, как экспериментально установлено (Litvin, 2007; Shushkanova, Litvin, 2008; Литвин, 2009), к образованию полностью смесимых карбонатно-силикатных расплавов

(Litvin, 2007; Литвин, 2009). В условиях стабильности алмаза карбонатные и полностью смесимые карбонатно-силикатные и карбонатно-силикатно-оксидные расплавы являются эффективными растворителями твердого углерода (алмаза, метастабильного графита), который, по косвенным данным, растворен в них в атомарной форме (Spivak et al., 2008). Определение физико-химических условий плавления карбонатов и стабильности карбонатных расплавов в *PT*-условиях ПЗ и НМ является важнейшим вопросом в понимании минералогии, петрологии и геохимии мантии Земли и условий генезиса алмаза.

В первых экспериментах по синтезу алмаза в Швейцарии в 1953г. (Liander H., Lundbland E., 1960) и США в 1954 г. (Bundy F.P. et. al, 1955) были использованы пересыщенные по отношению к алмазу растворы углерода в металлических расплавах (железа, никеля, марганца и др.) под высоким давлением, отвечающим полю стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода, в соответствии с теоретической идеей О.И. Лейпунского в его классической работе по расчету кривой равновесия алмаз-графит (Лейпунский О.И., 1939). Этому способствовал существенный прогресс техники высоких твердофазовых давлений в начале 1950-х годов. Физико-химический механизм процесса был рассмотрен в работах (Литвин Ю.А., 1968, 1969). Этот металл-углеродный, поэтому «металлургический» метод является базовым в современном индустриальном производстве сверхвердых алмазных абразивов, а также в процессах выращивания крупных кристаллов «металл-синтетических» алмазов в условиях температурного перепада (США, ЮАР, Япония, Украина и Россия)

Между тем природные алмазы формировались в условиях глубокой мантии в неметаллических сильно сжатых средах. Возможные химические составы материнских сред, в которых алмазы зарождались и росли, были установлены благодаря исследованиям флюидно-минерального вещества в первичных микровключениях в так называемых волокнистых и облаковидных алмазах (Izraeli E., et al, 1998, Navon O., et al., 1988, Schrauder M., Navon O., 1994, Schrauder M. Et al, 1994) предположение, что флюидно-минеральные среды представляют собой именно материнское вещество, захваченное алмазами при их росте (Navon O., 1991, Schrauder M., Navon O., 1994), представляется обоснованным и подтверждено в экспериментах при высоких давлениях и высоких температурах (Литвин, Жариков, 1999, 2000)

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Экспериментальные исследования фазовых отношений алмазообразующих систем и кристаллизации алмаза в условиях верхней (6 – 8 ГПа) и нижней (26 ГПа) мантии выполнялись с использованием аппаратов высоких давлений и температур типа «наковальня с лункой» (в Институте экспериментальной минералогии РАН) и многопуансонной установки (в Баварском Геоинституте Университета в Байройте, Германия). Для изучения превращения метастабильного графита в алмаз использовалась ячейка с алмазными наковальнями и лазерным нагревом.

2.1. Стартовые вещества и методы анализа

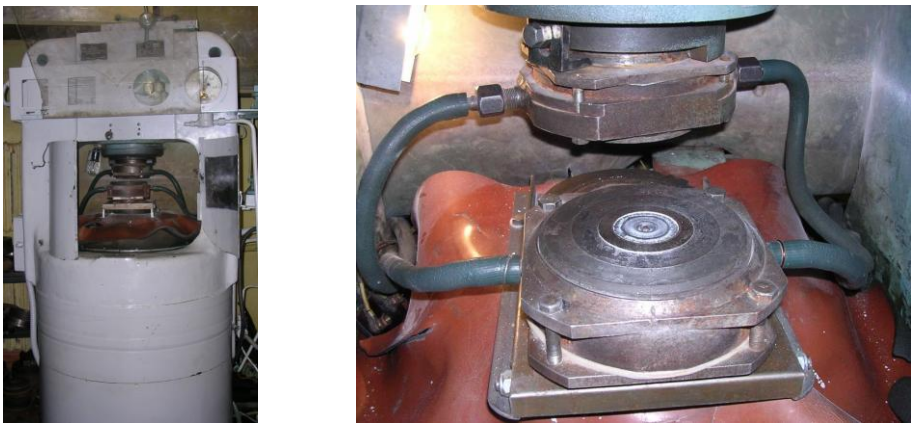
Стартовыми веществами в экспериментах в РТ-условиях нижней мантии при 26 ГПа служили гомогенизированные смеси карбонатов, оксидов и графита системы FeO – MgO – SiO_2 –$MgCO_3$ – $FeCO_3$ – $CaCO_3$ – Na_2CO_3 – C. Использован спектрально чистый графит марки МГОСЧ в соотношении 60/40 мас. %.

Основными методами аналитического исследования продуктов экспериментов являлись сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ и Рамановская спектроскопия. С помощью сканирующего электронного микроскопа были получены растровые электронные изображения образцов во вторичных электронах (для изучения морфологии поверхности) и в отраженных электронах (для выявления фазового контраста и химической гетерогенности минералов). Идентификация углеродных фаз выполнялась методом Раман-спектроскопии. Экспериментальные образцы изучались в лаборатории физических методов исследования Института экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка) на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega IIXMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (полупроводниковый Si(Li) детектор INCAx-light) и волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700. Обработка результатов выполнялась с помощью профессионального лицензионного программного обеспечения «INCA», версия 17a (Oxford Instrument). Для регистрации рамановских спектров использовалась система LamRam с He-Ne–лазером (возбуждаемая длина волны 632 нм) в Баварском Геоинституте Университета Байройта, Германия.

2.2. Установка высоких давлений и температур типа «наковальня с лункой»

Аппарат высокого давления типа «наковальня с лункой - тороид» НЛ-13Т работает с применением гидравлического пресса усилием 500 тонн и обеспечивает достижение в аппарате НЛ-13Т давлений до 10 ГПа. В целом установка высокого давления состоит из следующих блоков: система силовых матриц с рабочими вставками из твердого сплава на основе карбида вольфрама, рабочая ячейка с внутренним нагревателем электросопротивления, гидравлический пресс, система измерения давления, система автоматического регулирования и измерения температуры, система водяного охлаждения. На рис. 2.2.2 в схематическом разрезе представлен аппарат типа «наковальня с лункой».

На рис. 2.2.1 показан пресс (с аппаратом в рабочем положении) и отдельно аппарат с раздвинутыми рабочими матрицами (на нижней матрице можно видеть конфигурацию рабочей силовой поверхности с центральным углублением-лункой и тороидной выемкой для твердофазовой ячейки). Матрицы ориентированы рабочими поверхностями друг к другу, между ними располагается ячейка. Осевое сжатие ячеек матрицами обеспечивается гидравлическим прессом.



а б

Рис.2.2.1. Общий вид (а) установки «наковальня с лункой-тороид»; (б) рабочих наковален

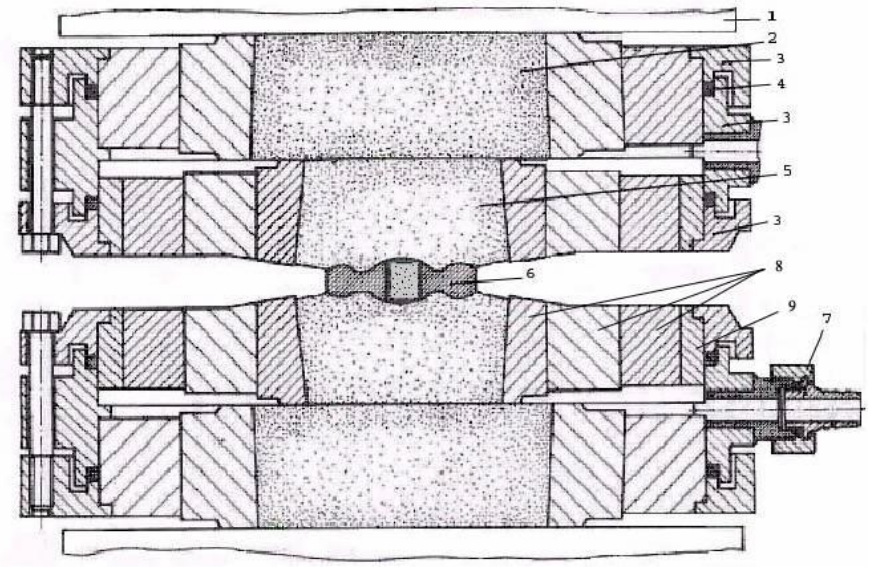


Рис.2.2.2. Схема твердофазового аппарата типа наковальня с лункой (Литвин 1991):

1. поршень пресса;
2. опорная плита из твердого сплава ВК-15 (металлокерамический сплав на основе карбида вольфрама:WC-85, Co – 15 мас. %);
3. детали корпуса водяного охлаждения;
4. герметизирующая прокладка корпуса охлаждения;
5. рабочая матрица высокого давления из твердого сплава ВК-6 (WC-94, Co – 6 мас.%);
6. ячейка с графитовым нагревателем;
7. штуцер для подачи потока охлаждающей воды в зазор между блоками поддержки рабочей матрицы и опорной плиты;
8. кольца поддержки рабочей матрицы (сталь 35ХГСА или 45ХМНФА);
9. кольцо безопасности (сталь 3).

Наиболее важным элементом аппарата является ячейка высокого давления. Схемы рабочих ячеек представлены на рис. 2.2.3. В конфигурации ячейки отражаются ее функциональные особенности: центральная выпуклая часть диаметром 13 мм – собственно камера высокого давления, плоские участки по ее бокам – зона максимального уплотнения (обеспечивает сохранение давления в центре), а тороидные краевые выпуклые кольцевые участки относятся к градиентной зоне уплотнения от максимального до 1 атм. Давление в ячейке создается двумя твердосплавными матрицами, профиль рабочих поверхностей которых повторяют профиль ячейки.

Давление при комнатной температуре определяются с помощью проволочных датчиков из Bi, Tl и Ba, испытывающих полиморфные превращения при 2.55, 3.70 и 5.50 ГПа. В момент полиморфного превращения датчиков, размещенных внутри рабочего объема ячейки, их сопротивление скачкообразно изменяется, что фиксируется приборами-омметрами. По значениям реперных переходов и показаниям манометра в момент перехода (показания согласованы с усилиями пресса) строится калибровочная кривая давление в ячейке – усилие пресса. Точность измерения давления составляет ±0.05 ГПа.

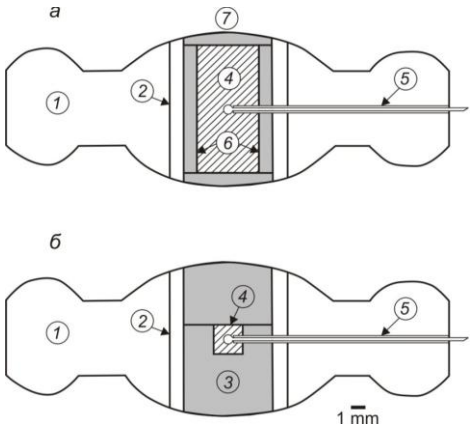


Рис.2.2.3. Ячейки высоких давлений и температур аппарата «наковальня с лункой» (Литвин 1991): а – термоградиентная ячейка (полезный объем около 0.5 см^3); б – квазиизотермическая ячейка (полезный объем 0.09 см^3); детали и материалы ячеек – 1- сминаемый корпус из литографского камня (известняк из Алгети, Грузия), 2 – тугоплавкая втулка из смеси MgO и гексагонального BN, 3 – графитовый стержневой нагреватель с полостью для образца, 4 – образец исследуемого вещества, 5 – термопара в защитной керамической соломке, 6 - графитовый трубчатый нагреватель, контактные графитовые электровводы. Высота ячейки 7.2

Температура в рабочем объеме создается электронагревом графитовых нагревателей сопротивления и измеряется с помощью платинородиевых термопар. Регулирование подаваемого напряжения на нагреватель осуществляется через датчик мощности, который имеет выход в милливольтах. Контроль подаваемого напряжения осуществляется через регулятор «Минитерм 300.31». В используемой аппаратуре используется контроль температуры, сочетающий измерения с помощью термопар $Pt_{70}Rh_{30}/Pt_{94}Rh_{06}$и оценку температуры по ее зависимости от электрической мощности нагрева по калисоставляет ±10^{o}C в интервале 1500 – 1700^{o}C и ±20 ^{o}C в интервале 1700 - 1900^{o}C.

На данном аппарате было выполнено 60 экспериментов. Врямы выдержки от 2 до 180 мин. В таблице результатов представлены наиболее представительные и полные анализы.

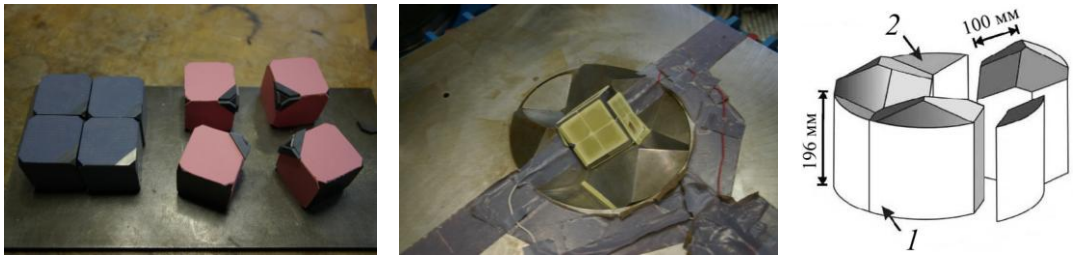
2.3. Многопуансонная установка высоких давлений и температур

Эксперименты при давлении 26 ГПа выполнялись на многопуансонных установках высокого давления с прессами усилиями 1000 тонн (фирма Sumitomo) и 1200 тонн (фирма Haymag) в Баварском Геоинституте Университета Байройта, Германия. Создание давления в октаэдрической ячейке 7/3 (Frost et al., 2004).осуществляется сборкой из 8 кубических WC-твердосплавных пуансонов с ребрами длиной 32 мм, усеченными по одной из вершин для создания дополнительных рабочих треугольных (октаэдрических) граней (рис. 2.3.1 а, б). Принцип работы установок заключается в том, что многотонными гидравлическими прессами рабочая сборка из 8 пуансонов сдавливается при помощи противоположно ориентированных направляющих блоков. Внутри каждого такого блока вмонтированы разделенные 3 клиньями 3 стальных пуансона с квадратными площадками (рис. 2.3.1 в), на которые опираются квадратные поверхности рабочей сборки. В октаэдрической полости, образованной усеченными треугольными гранями внутри рабочей сборки, размещается октаэдрическая ячейка с внутренним нагревателем и исследуемым образцом (рис. 2.3.1). Между кубическими пуансонами в сборке помещаются фиксирующие их прокладки из бальзы. От направляющих блоков рабочие пуансоны изолированы пропитанными эпоксидной смолой тонкими листами стекловолокна размером 105 х 105 х 0.8 (мм). Применяются также прокладки из картона

для изоляции внешних частей электродов термопары, спай которой вводится внутрь октаэдрической ячейки к капсуле с образцом.

Конструкция ячейки схематически представлена на рис. 2.3.2. Материалом ячейки служит MgO (светло-коричневая деталь) или керамика на основе MgO (95% MgO и 5% Cr_2O_3), а нагревателя (коричневый цилиндр с крышками) - $LaCrO_3$. Образец (на рисунке черный) размещается в центральной части ячейки в капсуле (из Re) (на рисунке серая) и отделяется от нагревателя втулкой из MgO (белый цилиндр с крышками). Спай термопары (черно-красная линия) располагается внутри капсулы. Давление и температура в опытах определены с точностью ± 0.5 ГПа и±50 °С, соответственно. Благодаря такому устройству ячейки появляется возможность заложение в ячейку одновременно двух образцов.

На данной установке было выполнено 3 опыта. Время выдержки 10 мин.



а б в

Рис. 2.3.1. Схема многопуансонного аппарата с октаэдрической рабочей полостью:
а, б - кубические пуансоны; в - поддерживающие клинья (пуансоны).

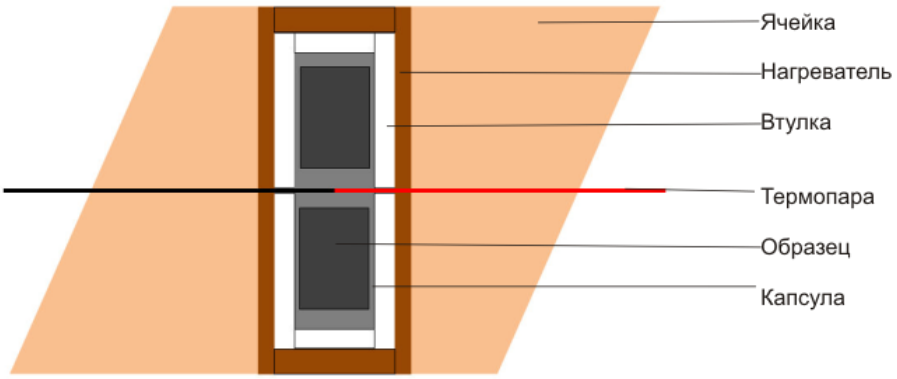


Рис. 2.3.2. Поперечный разрез октаэдрической ячейки многопуансонного аппарата в собранном виде.

2.4. Установка высокого давления: аппарат с алмазными наковальнями и лазерным нагревом (DAC-LH)

Аппараты с алмазными наковальнями (diamond anvil cells DAC), разработанные еще в конце 1950-х, представляют собой уникальное экспериментальное оборудование для исследований вещества при высоких давлениях. Аппарат с алмазными наковальнями способен создавать рабочее давление более 300 ГПа (3 Мбар) (Duffy, 2005; Dubrovinsky et al., 2007; Dewaele и др., 2007), соответствующее давлению во внутреннем ядре Земли. Алмазные наковальни слабо поглощают фотоны в широком диапазоне энергий, включая оптическую и инфракрасную части спектра, и практически прозрачны для рентгеновских лучей. Эти особенности превращают алмазные наковальни в уникальный инструмент для изучения минеральных фаз глубоких недр Земли.

Существует большое число конструкций аппаратов различного назначения, отличающихся размером, углом раскрытия и т.д. (Jayaraman, 1983). Принципиально все они делятся на два типа: поршневые и с противостоящими пластинами (рис. 2.4.1). Аппарат с алмазными наковальнями с противостоящими пластинами состоит из двух алмазов на двух металлических дисковых пластинах-станинах (типа плоскость-плоскость) с 4-6 сжимающими винтами (основными), сближающими эти диски, и 3-4 штифтами-направляющими. В аппарате также имеются два небольших опорных твердосплавных диска под алмазами, осевое положение которых регулируется 6 малыми юстировочными винтами (по 3 на каждый диск) для поступательного перемещения. Основная функция аппарата – прижимание двух алмазных наковален с достаточным усилием (порядка 3-20 кН) при сохранении идеального взаимного расположения и параллельности наковален. Алмазные наковальни, как правило, это алмазы с классической бриллиантовой огранкой и плоской колетой. Колета – грань, завершающая конически сходящуюся нижнюю часть бриллианта и является рабочей поверхностью. Диаметр колеты обычно варьирует в пределах от 1 мм до 60 мкм. Форма колеты может быть от 8-до 64-х угольной в зависимости от способа огранки бриллианта. В работе в основном использовались алмазы с так называемой «простой» огранкой с 8-ми угольной колетой (рис. 2.4.2 а). Для ультравысоких давлений используют усеченную огранку колеты (рис.2.4.2 б). Когда в камере создано высокое давление, в алмазной наковальне создается огромный градиент напряжений. Давление на колете может составлять несколько миллионов атмосфер, в то время как площадка алмаза находится при нормальных условиях. Напряжения

распределены по алмазной наковальне крайне неравномерно. В слое толщиной менее одного миллиметра от основания колеты существует наибольший перепад давлений. Усеченная огранка позволяет снизить градиенты напряжений в наковальне и достигать более высоких давлений без повреждения или разрушения алмазов (Bruno and Dunn, 1984). На практике используют также двойное и тройное усечение колеты алмазной наковальни. Основная часть устройства – это металлическая прокладка с отверстием для образца, сжимаемая между двух алмазных наковален (рис. 2.4.3)

Рис.2.4.1. Типы аппарата с алмазными наковальнями: а) поршневой; б и в) с противостоящими пластинами.

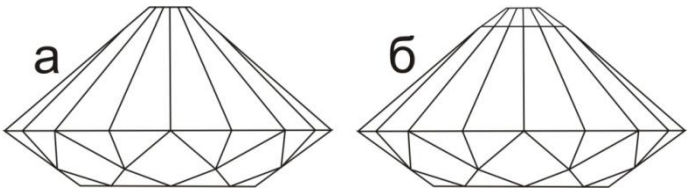


Рис. 2.4.2. Простая (а) и усеченная (б) огранка.

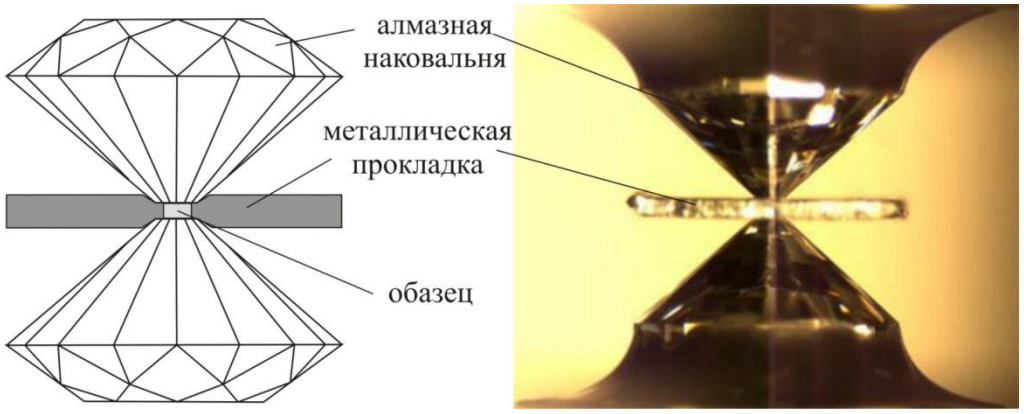


Рис. 2.4.3. Схема и фотография алмазных наковален с металлической прокладкой между ними.

Для того, чтобы получить гидростатические условия в камере с алмазными наковальнями, используют среду для передачи давления. Эта среда заполняет отверстие в прокладке, занимая пространство вокруг образца. В качестве этой среды могут быть использованы смесь этанола, метанола и воды или чистый гелий. Эти вещества остаются в жидком или флюидном состоянии до давления не более 11-12 ГПа при комнатной температуре. Наиболее простой в использовании является смесь этанола, метанола и воды в пропорции 16:3:1, т.к. эта смесь является жидкой при нормальных условиях. Недостатком спиртовой смеси является то, что при нагреве она может распадаться или реагировать с образцом или материалом прокладки. При более высоких давлениях в качестве среды, передающей давление, хорошо зарекомендовали себя газы – гелий или неон. Эксперименты с гелием или неоном часто называют «квазигидростатическими», так как стрессы в камере практически не отличаются от идеальных гидростатических примерно до 30 ГПа. При выполнении опытов в рамках данной работы экспериментальный объем с образцом в аппарате с алмазными наковальнями заполнялся сжатым при давлении 120-130 МПа газом Ne (Kurnosov et al., 2008).

Одной из апробированных и зарекомендовавших себя методикой настоящей работы является то, что в качестве стартовых материалов используются химические реактивы карбонатов, полученные на основе изотопа углерода ^{13}C, а также графит с изотопным составом ^{13}C. Применение в эксперименте карбонатов и графита с углеродом ^{13}C является предохранительной мерой. Это обусловлено тем, что силовые детали аппарата высоких давлений («наковальни») изготовлены из природных алмазов, в составе которых преобладает изотоп углерода ^{12}C (99,9 %). При работе с легко подвижными карбонатными расплавами неконтролируемое попадание веществ с углеродом ^{12}C из наковален в образец может искажать результаты эксперимента (Спивак и др., 2011; Spivak et al., 2012).

На данной установке было выполнено 15 опытов.

ГЛАВА 3. PT-ГРАНИЦА ОБЛАСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ГРАФИТА В ПОЛЕ АЛМАЗА

Фазовое состояние углерода в особенностях условий переходной зоны (ПЗ) и нижней мантии (НМ) Земли является ключевым моментом при решении вопросов нижнемантийной минералогии и генезиса глубинных алмазов. Первичные включения в глубинные алмазы, образованные в условиях ПЗ и НМ являются важнейшим источником информации о химическом и фазовом составе гетерогенного материнского алмазообразующего очага. По минералогическим данным среди включений в глубинных алмазах, наряду с нижнемантийными минералами, существуют находки целого ряда карбонатных минералов и графита (Kaminsky et al., 2009; 2012). По экспериментальным и термодинамическим данным (Bundy et al., 1996) можно ожидать, что графит может существовать как метастабильная фаза углерода в условиях НМ Земли. Вопрос об источнике углерода и его фазовом состоянии при *PT*-условиях ПЗ и НМ остается дискуссионным. Для физико-химической экспериментальной минералогии в этом вопросе также остается множество нерешенных задач. Фазовое и структурное состояние, а также механизмы структурных переходов высокобарического графита широко изучены при давлениях до 30 ГПа (Lynch et al, 1966; Zhao & Spain, 1989; Hanfland at al., 1989; Goncharov et al., 1990; Liu at el., 1990; Yagi et al., 1992; Kim & Na, 1994; Schindler & Vohra, 1995; Miller et al., 1997; Fayos, 1999; Mao et al., 2003; Nakayama et al., 2004; Reich &Thomsen, 2004). Тем не менее, обнаруженная и подтвержденная серией исследований постграфитовая фаза (переход ~15 ГПа) остается плохо изученной (Aust & Drickamer, 1963; Bundy & Kasper, 1967; Goncharov et al., 1990; Xu et al., 2002). Кристаллическая структура постграфита не расшифрована полностью (Utsumi & Yafi, 1991; Miller et al., 1997). По термодинамическим расчетам была показана возможность существования постграфитовой фазы с моноклинной структурой C2/m (Oganov & Glass, 2006). Экспериментально показано, что эта фаза устойчива при давлении выше 13,4 ГПа и получила условное название M-углерод (Li et al., 2009). Недавно сложные теоретические расчетные исследования предложили несколько новых кристаллических структур высокобарического углерода, например, bct-C_4, H-, M-, R-, S- W-и Z-углерод (Wang et al., 2011; He at al., 2012; Li et al., 2012; Zhou & Zeng, 2012). По экспериментальным данным при давлениях до 50 ГПа подтверждена только одна из предложенных углеродных структур – M-углерод (Wang et al., 2012). К настоящему времени, не хватает

экспериментальных данных для проверки и оценки фазового и структурного состояния углерода при высоких давлениях. Это связано со сложностью в методике подготовки стартовых углеродных (графитовых) монокристальных материалов

Синтез моно-, поликристаллического и сферического графита проводился на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» с тороидальным уплотнением при давлении 6 ГПа, температурах 1400-1600 ^{o}C. В результате получены образцы в виде плотных светло-серых агрегатов, состоящих из графита (до 35–40 об.%) в закалочной карбонатной основной массе. После высокотемпературной закалки расплава твердая карбонатная масса приобретает дендритную или скрытокристаллическую текстуру (см. гл. 4). После чего, с помощью метода травления карбонатов, отбирались образцы максимально приближенные к кристаллу графита.

Следует отметить, что PT-параметры всех экспериментов по синтезу графита относятся к полю стабильности алмаза, т.е. графит формировался как метастабильная фаза. Подобное формирование графита как метастабильной фазы часто сопровождает нуклеацию и рост алмазов карбонат-углеродных, карбонат-силикат-углеродных, сульфид-углеродных системах и является конкурирующим процессом алмазообразования [например Spivak, Litvin, 2004; Shushkanova et al., 2008 и др.].

Экспериментальные исследования при давлениях до 50 ГПа и температурах до 2500ºС по изучению прямых фазовых переходов метастабильный графит – алмаз проведены с использованием аппарата высокого давления с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Нагрев осуществлялся в течении 1 – 5 мин. Стартовый экспериментальный образец - поликристалл предварительно синтезированного метастабильного ^{13}C-графита (обр. 3112).

В результате серии экспериментов была уточнена диаграмма состояния углерода Bundy el al. (рис. 3.1). На данной диаграмме сплошной линией показана термодинамическая граница равновесия графит/алмаз. Точечной линией показана граница перехода метастабильный графит/алмаз.

В ходе экспериментов по данным Раман-спектроскопии при достижении необходимых PT-параметров (на рис. 3.1. линия с точечным пунктиром) в результате прямого перехода графит-алмаз экспериментальный образец представлял собой светло серый сросток из наноалмазов. Это говорит о том, что графит существует как кинетически устойчивая метастабильная фаза при PT параметрах термодинамической стабильности алмаза до 50 ГПа и 1600ºС. При давлении выше 30 ГПа экспериментально определена

граница фазового перехода метастабильного графита в алмаз при 30ГПа/1450ºС и 50ГПа/~1600ºС (рис 3.1 длинный пунктир).

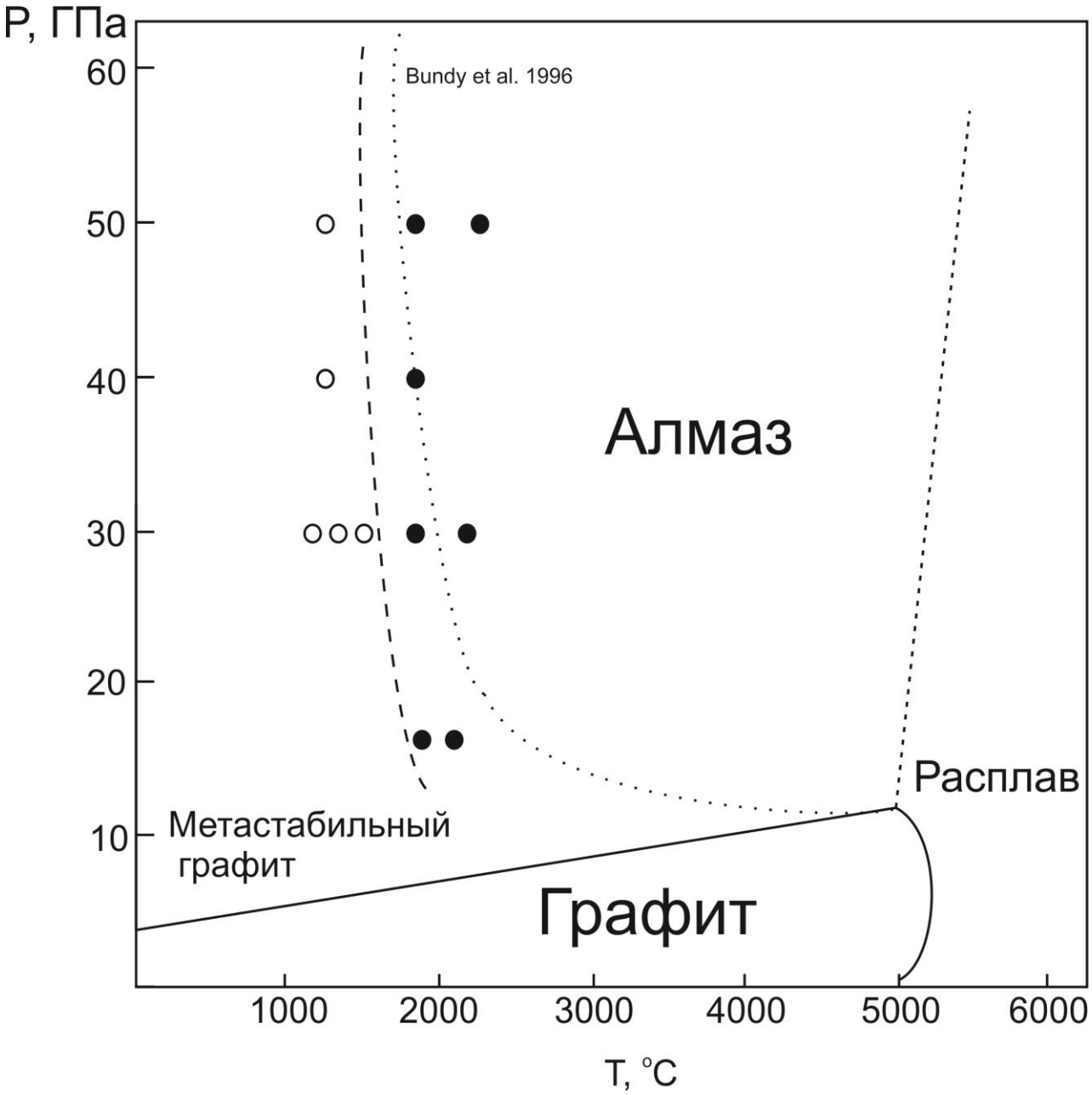


Рис. 3.1. PT-диаграмма углерода по Bundy. На диаграмме: белые кружки – метастабильный графит, черные кружки – наноалмазы.

Также было изучено поведение метастабильного графита при сжатии от 5 до 40 ГПа и комнатной температуре.

Эксперимент проведен по сжатию метастабильной фазы ^{13}C-графита (обр. 3112) при комнатной температуре. В алмазной наковальне было произведено постепенное повышение давление от 3,2 ГПа, до 40 ГПа. Все спектры были собраны после 1-3 часов после “отдыха”.

Была построена зависимость положения полос (G и D2) в зависимости от давления. (рис 3.2б) На диаграмме зависимости можно четко обозначить три области. В которых можно различить четкое изменение положение G и D2 пиков, что может свидетельствовать о фазовом переходе углерода. В первой области после постепенного сдвига G и D2 пиков от 1545 до 1570 см$^{-1}$ и от 1575 и до 1620 см$^{-1}$ соответственно на давлениях от 5 до 14,8 ГПа, произошел небольшой скачок до 1665 см$^{-1}$ и до 1605 см$^{-1}$ соответственно. Также на давлении 14,8 ГПа было зафиксировано появление нового пика 1523 см$^{-1}$, что также может говорить о фазовом переходе. Но на давлении 15,2 ГПа этот пик пропадает. Далее во второй области также происходит постепенное смещения пиков и на давлении в 22,5 ГПа также наблюдается резкий скачок G (с 1585 до 1570 см$^{-1}$)и D2 (с 1628 до 1620 см$^{-1}$) пиков, что также может говорить о фазовом переходе.

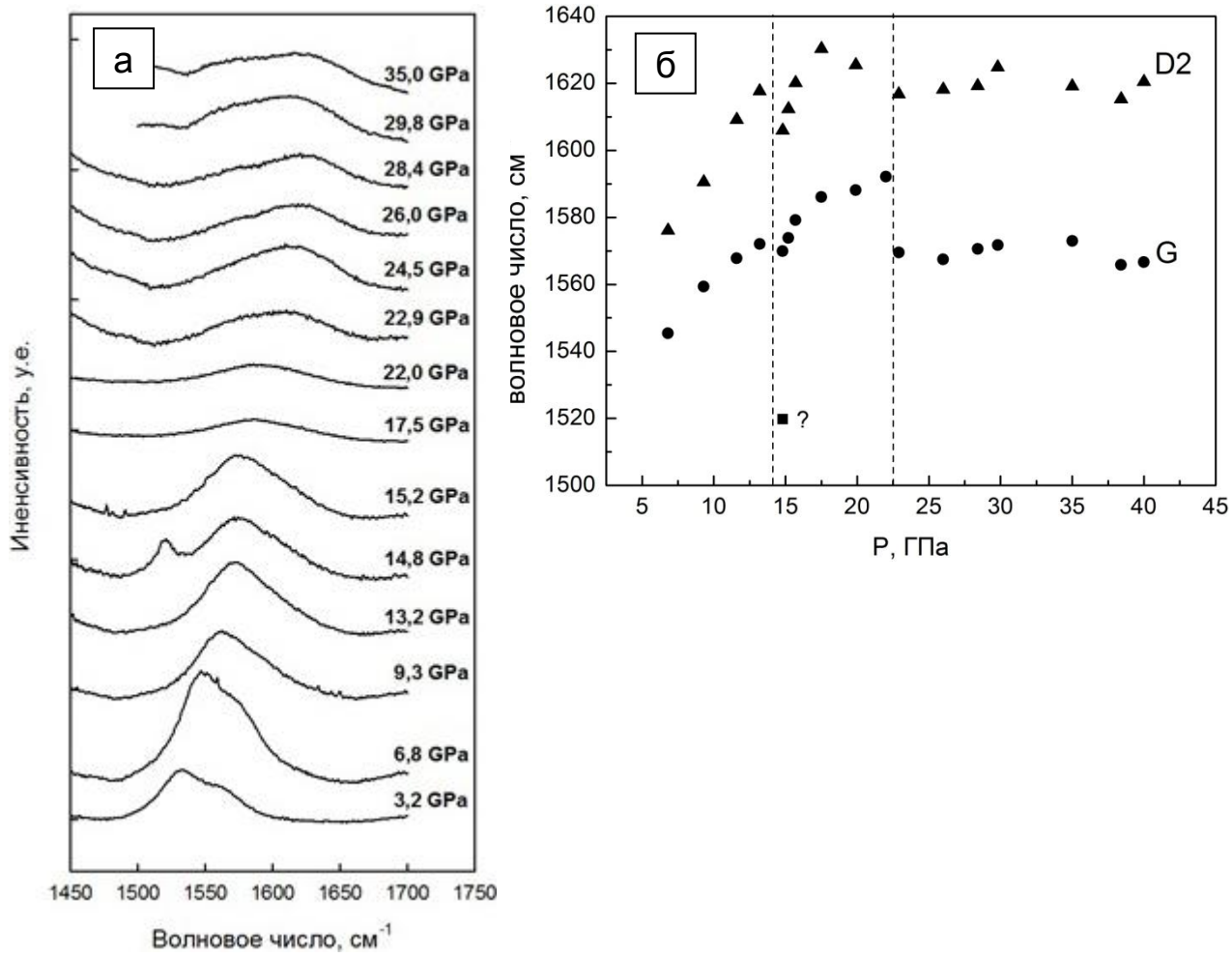


Рис. 3.2. (а) Раман-спектры ^{13}C-графита при комнатной температуре и давлении до 40 ГПа: появление нового пика (?) при 14,8 ГПа; изменение положения и структуры полосы (G) и дополнительной полосы (D2) при 22,9 ГПа; (б) положение полос (G и D2) в зависимости от давления, пунктирные вертикальные линии показывают изменения положения и структур полос.

ГЛАВА 4. РОСТ КРИСТАЛЛОВ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ГРАФИТА В ПОЛЕ АЛМАЗА

Синтез ^{12}C- и ^{13}C-графита осуществлен раствор-расплавным методом при 6,0 ГПа и 1400-1600 ^{o}C. В качестве растворителя углерода использована многокомпонентная карбонатная система $MgCO_3$ – $FeCO_3$ – $CaCO_3$ – Na_2CO_3. Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 4.1. В этих условиях происходила перекристаллизация графита. В результате получены образцы в виде плотных светло-серых агрегатов, состоящих из графита (до 35–40 об.%) в закалочной карбонатной основной массе (рис. 1). После высокотемпературной закалки расплава твердая карбонатная масса приобретает дендритную или скрытокристаллическую текстуру. Твердая углеродная фаза представлена в виде перекристаллизованного моно-, поликристаллического и сферического графита. Сферические ^{12}C- и ^{13}C-графитовые образования размером 5-50 мкм, и их скопления до первого десятка индивидов формировались при 1400 ^{o}C (рис. 4.1, а-б). С повышением температуры до 1450 ^{o}C количество индивидов в скоплениях увеличивается до сотни и более (рис. 4.1, в). Индивидуальные пластинчатые формы выделения ^{12}C-графита гексагонального габитуса размером 10 - 30 мкм, а также их срастания наблюдались в экспериментальных образцах, полученных при 1500 ^{o}C (рис. 4.1, г). В случае использования в качестве источника углерода ^{13}C-графита при 1500-1600 ^{o}C фиксировалось формирование только сферических форм выделения и их срастания. Следует отметить, что *PT*-параметры всех экспериментов по синтезу графита относятся к полю стабильности алмаза, т.е. графит формировался как метастабильная фаза. Подобное формирование графита как метастабильной фазы часто сопровождает нуклеацию и рост алмазов карбонат-углеродных, карбонат-силикат-углеродных, сульфид-углеродных системах и является конкурирующим процессом (Spivak & Litvin, 2004)

В Раман спектре углеродистых веществ выделяют две области: первого 1100–1800 $см^{-1}$ и второго 2350–3350$см^{-1}$ порядка. В монокристалле графита в области первого порядка на ~1580 $см^{-1}$ наблюдается интенсивная узкая графитовая полоса (G), в области второго порядка – асимметричная полоса (2D) ~2700 $см^{-1}$, при разложении которой получаются два пика (2D1 и 2D2). Разупорядоченный графит в области первого порядка помимо полосы (G) содержит широкую полосу (D1) ~1355 $см^{-1}$, эти полосы обусловленные C-C связями с sp^2 типом гибридизации, а также дополнительную полосу

«дефектов» (D2) ~1620 $см^{-1}$ в виде плеча на пике G. Пики D1 и D2 появляются с уменьшением размера кристаллитов графита в связи с дефектами на краях и внутри графеновых плоскостей. Для нанографита характерно присутствие обычно очень широкого пика (D3) ~1510 $см^{-1}$, обусловленного наличием в структуре межслоевых дефектов. Пик (D4) ~1212 $см^{-1}$ указывает на присутствие углеродных связей sp^3.

Характерные Раман-спектры и основные спектральные характеристики при нормальных условиях морфологических разновидностей синтезированного ^{12}C- и ^{13}C-графита приведены на рис. 4.2 и 4.3 и в табл. 4.2. Монокристаллы ^{12}C-графита на Раман спектрах в области первого порядка характеризуются присутствием интенсивного узкого пика (G) ~1580 $см^{-1}$ с незначительным плечом (D2) ~1618 $см^{-1}$. Раман спектры в области второго порядка содержат узкую полосу (2D) ~2668 $см^{-1}$, при этом ширина полосы (2D) на полу высоте максимума составляет ~8 $см^{-1}$, а также слабую полосу ~ 2660 $см^{-1}$. Полоса (2D) расщепляется на два пика (2D1) ~2640 $см^{-1}$ и (2D2) ~2684 $см^{-1}$. Положение полос (G и D2) на Раман спектрах монокристаллов ^{13}C-графита сдвигаются на 1520 $см^{-1}$ и 1550 $см^{-1}$, соответственно. Раман спектры поликристаллов $^{12}C/^{13}C$-графита отличаются присутствием полосы (D1) 1336/1280 $см^{-1}$ совместно с полосой (G) 1578/1522 $см^{-1}$ и (D2) 1613/1552 $см^{-1}$. Раман спектры индивидуальный сферических образований содержат полосу (G) 1581/1564 $см^{-1}$ $^{12}C/^{13}C$-графита с плечом (D2) 1623/1602 $см^{-1}$ и полосу (D1) 1356/1334 $см^{-1}$, при этом ширина полосы (G) на полу высоте максимума составляет ~20 $см^{-1}$, а (D1) ~30 $см^{-1}$. В области второго порядка на Раман спектрах срастаний сферических образований присутствует полоса (2D) 2650/2595 $см^{-1}$ с незначительной асимметрией, при этом полосы расщепляется на два пика (2D1) 2640/2587 $см^{-1}$ и (2D2) 2684/2630 $см^{-1}$.

Таблица 4.1

Условия и результаты экспериментов по синтезу графита при 6 ГПа

№ опыта	T°C	t, мин	Результаты эксперимента: Формы выделения углеродной фазы (графит)
Carb*-^{12}C			
3110	1500	30	Поликристаллы, сростки и индивидуальные сферические формы выделения
3111	1400	30	Индивидуальные сферические формы выделения
3115	1420	30	Сростки и индивидуальные сферические формы выделения
3117	1500	30	Сростки и индивидуальные сферические формы выделения
Carb*-^{13}C			
3112	1520	30	Сростки и индивидуальные сферические формы выделения
3113	1550	30	Поликристаллы, сростки сферических форм выделения
3114	1400	20	Сростки и индивидуальные сферические формы выделения
3116	1560	30	Сростки и индивидуальные сферические формы выделения

Таблица 4.2

Параметры Раман-спектров синтезированного моно-, поликристаллического, сферического ^{12}C- и ^{13}C-графита

Образец	D4, $см^{-1}$	D1, $см^{-1}$	G, $см^{-1}$	D2, $см^{-1}$	S1, $см^{-1}$	2D1, $см^{-1}$	2D, $см^{-1}$	2D2, $см^{-1}$	S2, $см^{-1}$	ΔG, $см^{-1}$	ΔD1, $см^{-1}$	Δ2D, $см^{-1}$	ID1/IG
^{12}C-мк	н.ф.	1338	1578	1617	н.ф.	2635	2674	2584	н.ф.	13,69	63,17	53,14	0,72
^{12}C-пк	н.ф.	1336	1578	1614	н.ф.	н.ф.	2558	н.ф.	2799	15,79	47,12	84,88	0,19
^{12}C-исф	н.ф.	1330	1576	1611	н.ф.	2640	2650	2684	н.ф.	21,08	51,32	105,38	0,16
^{12}C-ссф	1320	1326	1574	1608	2461	2639	2668	2685	н.ф.	24,18	90,77	343,91	0,97
^{13}C-мк	н.ф.	1280	1520	1550	н.ф.	н.ф.	2590	н.ф.	н.ф.	12,58	58,72	64,58	0,68
^{13}C-мпк	н.ф.	1281	1520	1553	н.ф.	н.ф.	2591	н.ф.	2810	35,70	56,91	79,94	1,42
$^{12+13}$C-исф	н.ф.	1321	1567	1602	н.ф.	н.ф.	2634	н.ф.	н.ф.	34,87	68,25	83,75	0,47
$^{12+13}$C-ссф	н.ф.	1312	1563	1599	н.ф.	н.ф.	2622	н.ф.	2846	53,92	71,48	150,73	0,87

Примечание: н. ф. – не фиксируется; мк - индивидуальные пластинчатые формы выделения (монокристаллы); пк – срастания пластинчатых форм выделения (поликристаллы); мпк – микро-поликристаллические формы выделения; исф – индивидуальные сферические формы выделения; ссф – срастания сферических форм выделения.

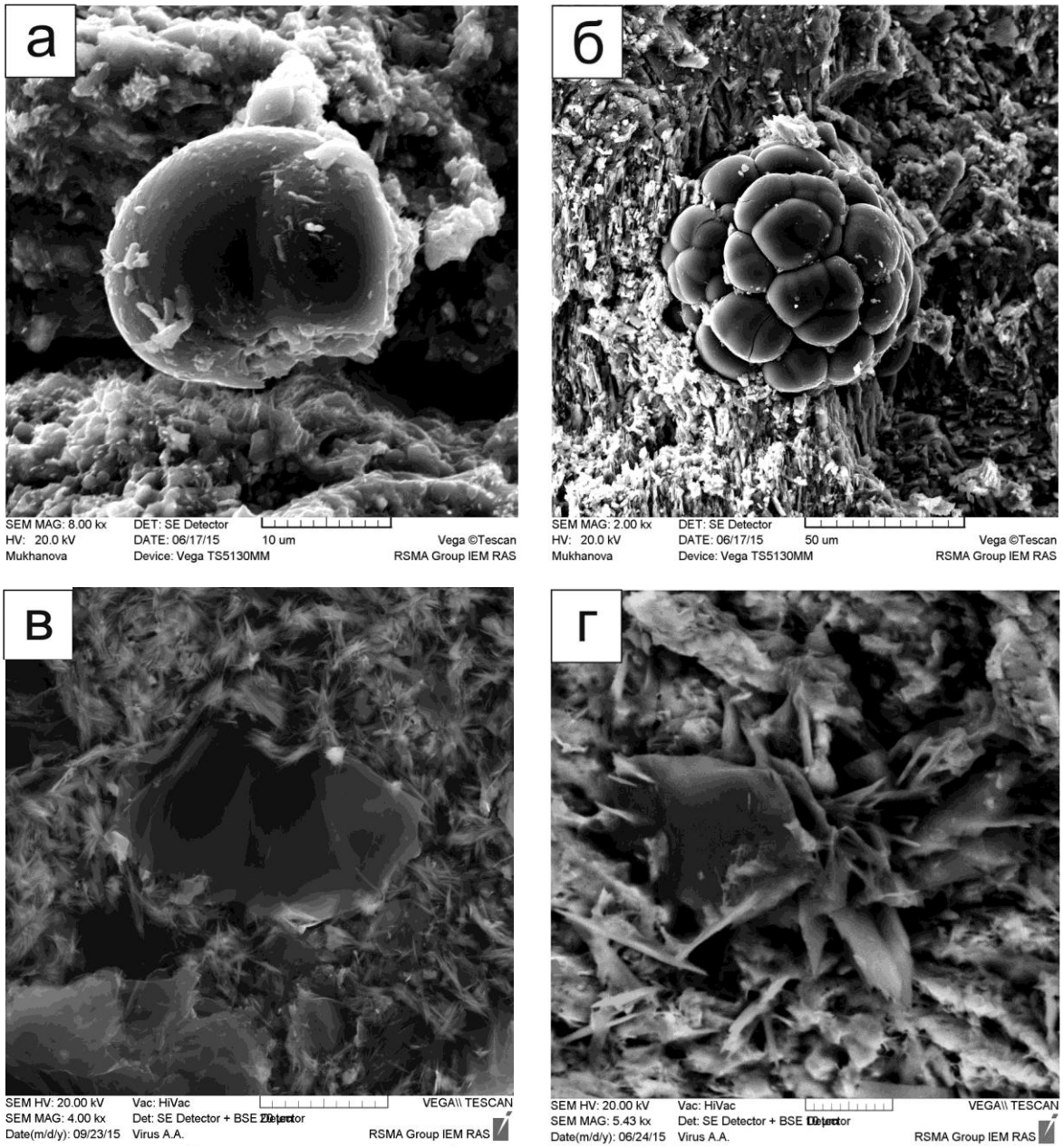


Рис. 4.1. СЭМ изображение морфологии графита синтезированного при 6 ГПа:
а – индивидуальные сферические формы выделения (обр. 3114),
б – срастания сферических форм выделения (обр. 3112),
в – индивидуальные пластинчатые формы выделения (монокристаллы) (обр. 3117)
г – срастания пластинчатых форм выделения (обр. 3113). Все фото в смешанных электронах.

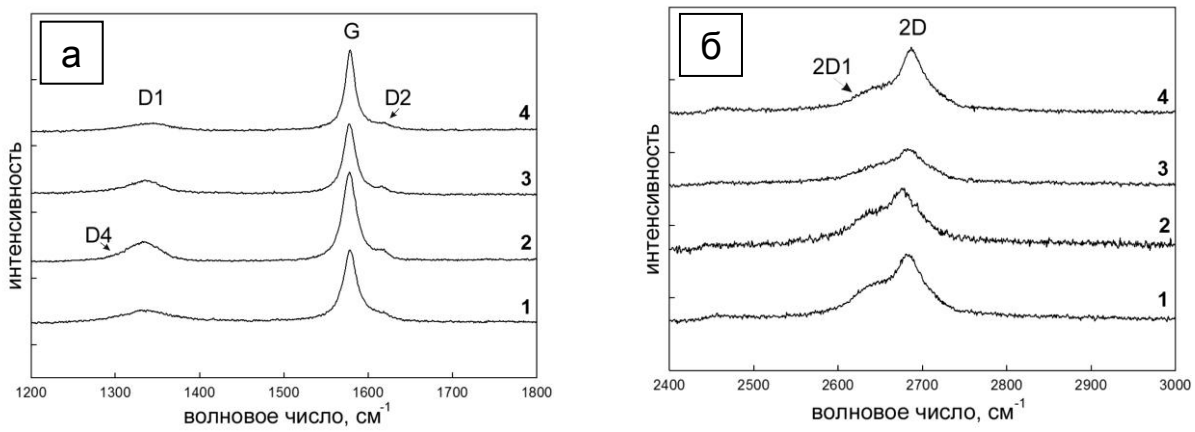


Рис. 4.2. Представительные Раман спектры (а) первого и (б) второго порядка ^{12}С-графита:
1) сростки сферических форм выделения;
2) индивидуальные сферические формы выделения;
3) поликристаллы;
4) монокристаллы.

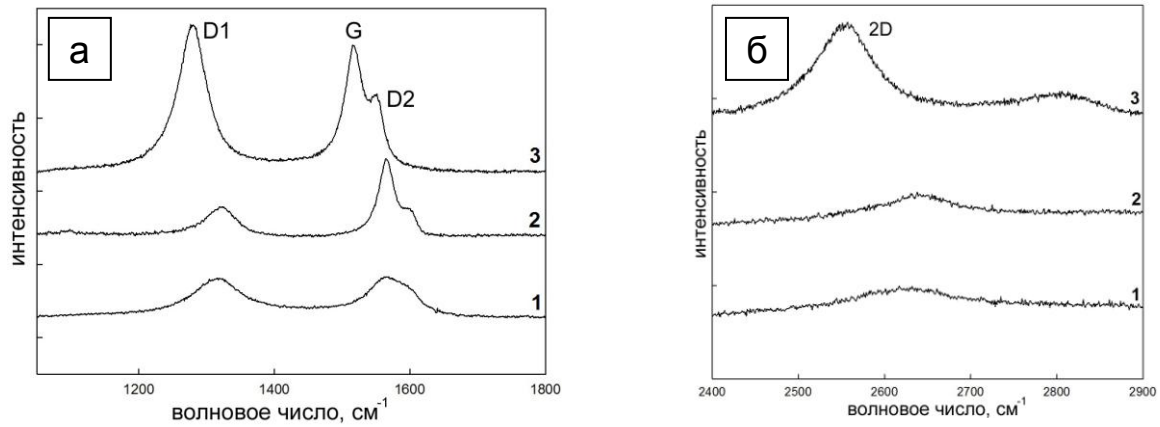


Рис. 4.3. Представительные Раман спектры(а) первого и (б) второго порядка $^{12+13}$С-графита:
1) сростки сферических форм выделения;
2) индивидуальные сферические формы выделения;
3) поликристаллы.

ГЛАВА 5. МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА МАГНЕЗИОВЮСТИТ – ПЕРОВСКИТ – СТИШОВИТ – КАРБОНАТ - АЛМАЗ: СИНГЕНЕЗИС «СВЕРХГЛУБИННОГО» АЛМАЗА И ВКЛЮЧЕНИЙ (РТ УСЛОВИЯ НИЖНЕЙ МАНТИИ)

Экспериментально при давлении 26 ГПа и температурах 1600-1700^{o}C исследованы фазовые отношения при сингенетичном образовании алмаза и минералов нижней мантии в системе MgO-FeO- SiO_2- $MgCO_3$-$FeCO_3$-$CaCO_3$-Na_2CO_3,достаточно представительной для ассоциации оксидных, силикатных и карбонатных включений в «сверхглубинных» алмазах переходной зоны и нижней мантии (Таблица 5.1). Исследования имеют характер экспериментального моделирования с использованием тестовых экспериментов. При этом предпринята попытка определить концентрационный барьер нуклеации «сверхглубинного» алмаза (КБНА) в расплавах достаточно представительной алмазообразующей оксид – силикат – карбонат –углеродной системы при РТ-условиях нижней мантии.

Таблица 5.1

Условия и результаты экспериментального изучения сингенетичного образования алмаза и минера в нижней мантии

№	Состав системы	P, ГПа	T, ^{o}C	t,мин	Нуклеа-ция алмаза	Сингенетичные фазы
S6011-2	$(Fe\text{-}Mg\text{-}Na\text{-}Ca\text{-}Carb)_{60}C_{40}$	26	1700	10	+	Lcarb
S6011-1	$(MgO)_{14,7}(FeO)_9(SiO_2)_{6,3}$ $(Fe\text{-}Mg\text{-}Na\text{-}Ca\text{-}Carb)_{30}C_{40}$	26	1700	10	+	L+Fbrd + $(Per\cdot Wus)_{ss}$
S6014-1	$(MgO)_{7,56}(FeO)_{10,8}(SiO_2)_{17,64}$ $(Fe\text{-}Mg\text{-}Na\text{-}Ca\text{-}Carb)_{24}C_{40}$	26	1600	10	+	L+$(Wus\cdot Per)_{ss}$ +Fbrd+Sti
S6017-2	$(MgO)_{17,64}(FeO)_{10,8}(SiO_2)_{7,56}$ $(Fe\text{-}Mg\text{-}Na\text{-}Ca\text{-}Carb)_{24}C_{40}$	26	1650	10	+	L+$(Wus\cdot Per)_{ss}$+Sti
S6017-1	$(MgO)_{13,65}(FeO)_{11,7}(SiO_2)_{13,65}$ $(Fe\text{-}Mg\text{-}Na\text{-}Ca\text{-}Carb)_{21}C_{40}$	26	1650	10	+	L+Fbrd +$(Per\cdot Wus)_{ss}$
S6014-2	$(MgO)_{6,3}(FeO)_{29,4}(SiO_2)_{6,3}$ $(Fe\text{-}Mg\text{-}Na\text{-}Ca\text{-}Carb)_{18}C_{40}$	26	1600	10	-	L+$(Wus\cdot Per)_{ss}$+Sti

В эксперименте с многокомпонентной карбонатной смесью ($MgCO_3$- 26,0; $FeCO_3$- 26,0; $CaCO_3$ – 25,0; Na_2CO_3 – 23,0; мас. %) в качестве растворителя углерода (образец S6011-2) получены кристаллы алмаза окраэдрического габитуса размерами до 5 мкм, а

также двойники. После эксперимента в образце обнаружены закалочные фазы многокомпонентного карбонатного расплава и алмазы, образованные по раствор-расплавному механизму из пересыщенных растворов углерода в карбонатном расплаве (рис.5.1 а).

Алмаз синтезирован при использовании стартовой смеси состава $(MgO)_{14,7}(FeO)_9(SiO_2)_{6,3}$(Fe-Mg-Na-Ca-Carb)$_{30}C_{40}$ с соотношением карбонат/силикат 50/50 мас.% (обр. S6011-1). Получены кристаллы алмаза размером до 1-2 мкм (рис.5.1 б). Алмазная фаза идентифицирована по данным Раман-спектроскопии. Нуклеация алмаз проходила в результате растворения углерода (метастабильного в условиях эксперимента графита) в полностью смесимом карбонат-силикатном расплаве при достижении лабильно пересыщенного состояния растворов углерода по отношению к алмазу. Совместно с кристаллизацией алмаза произошло образование парагенных минералов - бриджменит и магнезиовюстита.

Алмаз кристаллизовался при использования карбонат-силикатной смеси $(MgO)_{7,56}(FeO)_{10,8}(SiO_2)_{17,64}$(Fe-Mg-Na-Ca-Carb)$_{24}C_{40}$ с содержанием силикатной составляющей 60 мас.% (обр. 6014-1). Парагенетически с алмазом образовался стишовит (рис. 5.1 в).

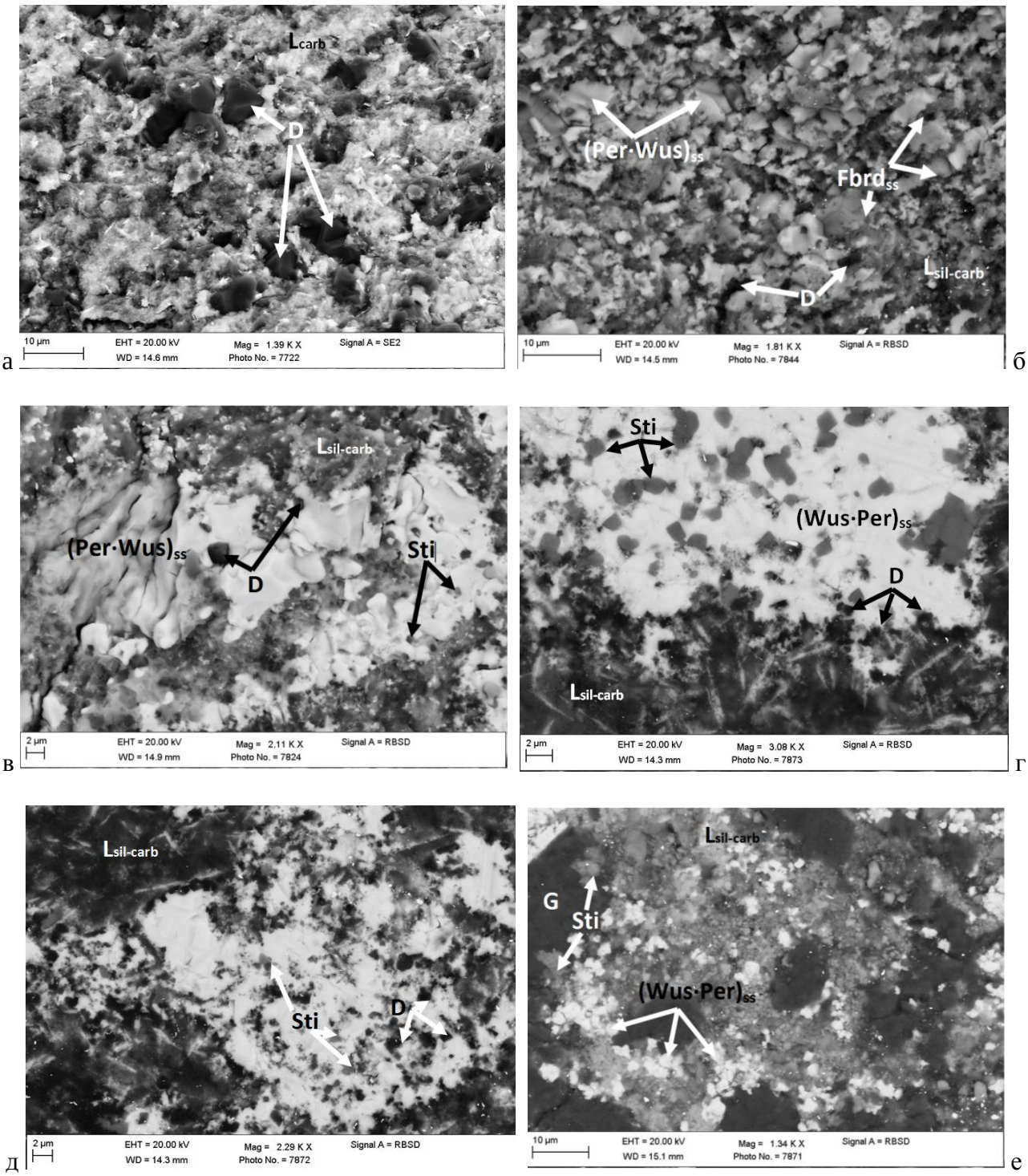
В образце S6017-2 стартовым составом служила смесь $(FeO)_{10,8}(MgO)_{17,64}(SiO_2)_{7,56}$ (Fe-Mg-Na-Ca-Carb)$_{24}C_{40}$с содержанием силикатных компонентов 60 мас.%. Получены алмазы в виде выделений до 5 мкм (рис. 5.1 г). На Раман-спектрах образца присутствует интенсивный алмазный пик. Совместно с алмазом образовались парагенные магнезивюстит, а перовскит и стишовит. Карбонатно-силикатный расплав при закалке приобрел дендритную текстуру.

При использовании смеси состава $(MgO)_{13,65}(FeO)_{11,7}(SiO_2)_{13,65}$(Fe-Mg-Na-Ca-Carb)$_{21}C_{40}$ с 65 мас % силикатной составляющей наблюдался парагенезис алмаза и магнезиовюстита (рис.5.1 д). Алмазная фаза вызывает в Раман-спектрах образца интенсивный алмазный пик. Магнезиовюстит представлен крупными кристаллическими выделениями размером до 30 мкм.

Алмаз не обнаружен методом Раман-спектроскопии в образце S6014-2 со стартовым составом $(FeO)_{29,4}(MgO)_{6,3}(SiO_2)_{6,3}$(Fe-Mg-Na-Ca-Carb)$_{18}C_{40}$ с высоким содержанием оксид-силикатных компонентов 70 мас. %. Вместе с тем обнаружены углеродные образования до 20 мкм (рис. 5.1 е), идентифицированные как графит методом порошковой рентгеновской дифракции. При РТ-условиях эксперимента графит устойчив как метастабильная фаза (Bundy, 1996). Результаты свидетельствуют о присутствии

стартового графита среди продуктов эксперимента с высоким содержанием оксидно-силикатных компонентов, проявивших, очевидно, ингибиторные свойства в отношении алмазообразования. Вместе с тем установлено образование магнезиовюстита.

Совместная кристаллизация индикаторных минералов ультрабазитовой и базитовой ассоциаций с нижнемантийными алмазами находится в соответствии с перитектическим физико-химическим механизмом образования «стишовитового парадокса». Парагенезис ферропериклаза и бриджменита осуществлен в ультрабазитовых алмазообразующих расплавах. Во время реализации перитектической реакции бриджменита и расплава фазы твердого раствора периклаз-вюстит совместно с бриджменитом и стишовитом формируются парагенетически. В результате завершения перитектической реакции бриджменит исчезает с образованием базитового парагенезиса фаз твердых растворов вюстит-периклаз и стишовита. Это дополнительно подтверждает, что «стишовитовый парадокс» реализуется в результате перитектической реакции бриджменит+расплав = стишовит+магнезиовюстит и кристаллизации базитовых расплавов в материнских алмазообразующих расплавах оксид-силикат-карбонатит-углеродных систем.



а б в г д е

Рис. 5.1 СЭМ изображения образцов. Все фото в смешанных электронах
а) 1700°C, 26 GPa (#S6011-2) б) 1700°C, 26 GPa (#S6011-1)
в) 1600°C, 26 GPa (#S6014-1) г) 1650°C, 26 GPa (#S6017-2)
д) 1650°C, 26 GPa (#S6017-1) е) 1600°C, 26 GPa (#S6014-2)

По результатам проведенных экспериментов дана оценка *КБНА* алмазообразующих сред нижней мантии. На рис. 5.2 представлена схема ликвидуса системы $(MgO)_x(FeO)_y(SiO_2)_z$-Carb*-D, иллюстрирующая алмазообразующую эффективность нижнемантийной карбонат-оксид-силикат-углеродной системы. Поверхность ликвидуса характеризуется тройной инвариантной эвтектической точкой E, в которой соединяются моновариантные котектики e_1E (со стороны двойной граничной эвтектической системы Carb*-D), e_2E (со стороны псевдобинарной эвтектической системы $(MgO)_x(FeO)_y(SiO_2)_z$-Carb*) и $t_{пл.}E$ (со стороны псевдобинарной системы $(MgO)_x(FeO)_y(SiO_2)_z$-D, ликвидус которой начинается в точке плавления $t_{пл.}$ оксидного граничного состава и восходит к температуре плавления алмаза; это обусловлено практическим отсутствием растворимости алмаза в расплавах граничного оксид-силикатного состава). Кривая насыщенных к алмазу оксид-силикат-карбонатных расплавов, т.е растворимости алмаза, совпадает с составами котектических расплавов по линии $t_{пл.}Ee_1$. Ею ограничивается важное в данном случае ликвидусное поле L+D, в пределах которого располагается линия *КБНА*. В отличие от термодинамической кривой растворимости, линия *КБНА* является кинетической и является границей между областью метастабильно пересыщенных к алмазу растворов (нуклеация алмазной фазы не происходит, возможен рост алмаза на затравке) и областью лабильно пересыщенных растворов (нуклеация алмазной фазы происходит). Экспериментальные точки на линии $[(MgO)_x(FeO)_y(SiO_2)_z]_{60}D_{40}$-Carb*$_{60}D_{40}$ показывают, что при достижении в расплавах нижнемантийной системы концентрации силикатных компонентов около 65 масс.% концентрация пересыщения растворенного углерода в расплаве переходит из лабильного в метастабильное состояние. Это означает потерю системой способности к спонтанной нуклеации алмаза с уменьшением степени пересыщения. В области метастабильно пересыщенных растворов может происходить формирование метастабильного графита. По полученным экспериментальным данным оценена величина концентрационного барьера нуклеации алмаза (*КБНА*) в оксид-силикат-карбонат-углеродных системах для *PT*-условий нижней мантии. Нуклеация алмазной фазы осуществлена для содержаний силикатной составляющей в материнских расплавах до 65 масс. % в системе $(MgO)(FeO)(SiO_2)$-Carb-C при 26 ГПа и 1700°C. Таким образом, экспериментально показано увеличение КБНА при значениях до 70 масс.% силикатной составляющей системы при условиях нижней мантии по сравнению с верхней мантией.

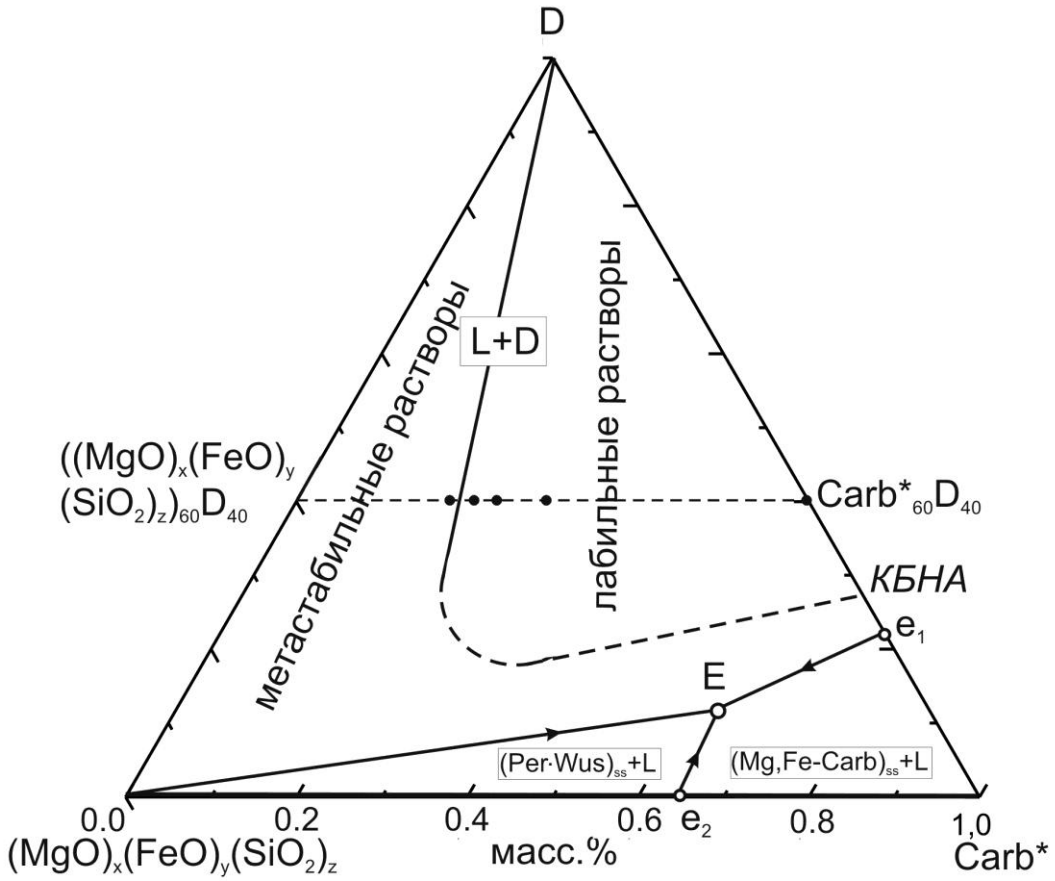


Рис. 5.2 Схема поверхности ликвидуса и алмазообразующей эффективности нижне-мантийной карбонат-оксид-силикат-углеродной $(MgO)_x(FeO)_y(SiO_2)_z$-Carb-C системы при 26 ГПа. КБНА – позиция границы концентрационного барьера нуклеации алмаза; e_1, e_2, E – эвтектические точки; $t_{пл.}$ – температура плавления граничного состава (MgO)x(FeO)y(SiO2)z.Черные кружки - экспериментальные точки

Фазовые отношения при плавлении системы MgO-FeO-SiO_2-Carb* экспериментально изучены при 26 ГПа. При этом ее многокомпонентная карбонатная составляющая $MgCO_3$-$FeCO_3$-$CaCO_3$-Na_2CO_3 (Carb*) включает практически все значимые компоненты, т.е. учитывает составы всех карбонатных минералов, включенных в глубинные алмазы. Поэтому она рассматривается как представительная карбонатная составляющая материнских сред нижнемантийных алмазов.

Основываясь на полученных экспериментальных данных, построена диаграмма фазовых отношений при 26 ГПа (рис 5.3). Фазовые отношения субсолидуса определены тремя ассоциациями, включающими карбонатные минералы $(Per{\cdot}Wus)_{ss}$+Fbrd+Carb*, $(Per{\cdot}Wus)_{ss}$+Fbrd+Sti+Carb* и $(Wus{\cdot}Per)_{ss}$+Sti+Carb*. Ликвидусные фазы при условиях их формирования, как и в бескарбонатной системе, определяются полями L + $(Per{\cdot}Wus)_{ss}$ и L + Sti. Фазовые отношения при солидусных условиях (1400-1500^oC) определяются моновариантной многокомпонентной реакцией Fbrd + L + Carb* = $(Wus{\cdot}Per)_{ss}$ + Sti + Carb*, характеризующей физико-химический механизм формирования «стишовитового парадокса» в карбонат-содержащих алмазообразующих систем НМ. Твердые растворы магнезита и сидерита являются первыми карбонатными фазами, которые формируются в близсолидусных полях L+Fbrd+$(Per{\cdot}Wus)_{ss}$+Carb*, L+$(Per{\cdot}Wus)_{ss}$+Fbrd+Sti+Carb* и L+$(Per{\cdot}Mws)_{ss}$+Sti+Carb*. В условиях субсолидуса карбонаты представлены твердыми растворами $(Mg,Fe)CO_3$, $(Ca,Na_2,Fe,Mg)CO_3$ и $Na_2(Ca,Fe,Mg)(CO_3)_2$. Присутствие многокомпонентного карбоната в системе MgO-FeO-SiO_2 сохраняет способность нижнемантийной системы к реализации физико-химического механизма формирования ассоциации стишовита, магнезиовюстита совместно со всем набором карбонатных минералов.

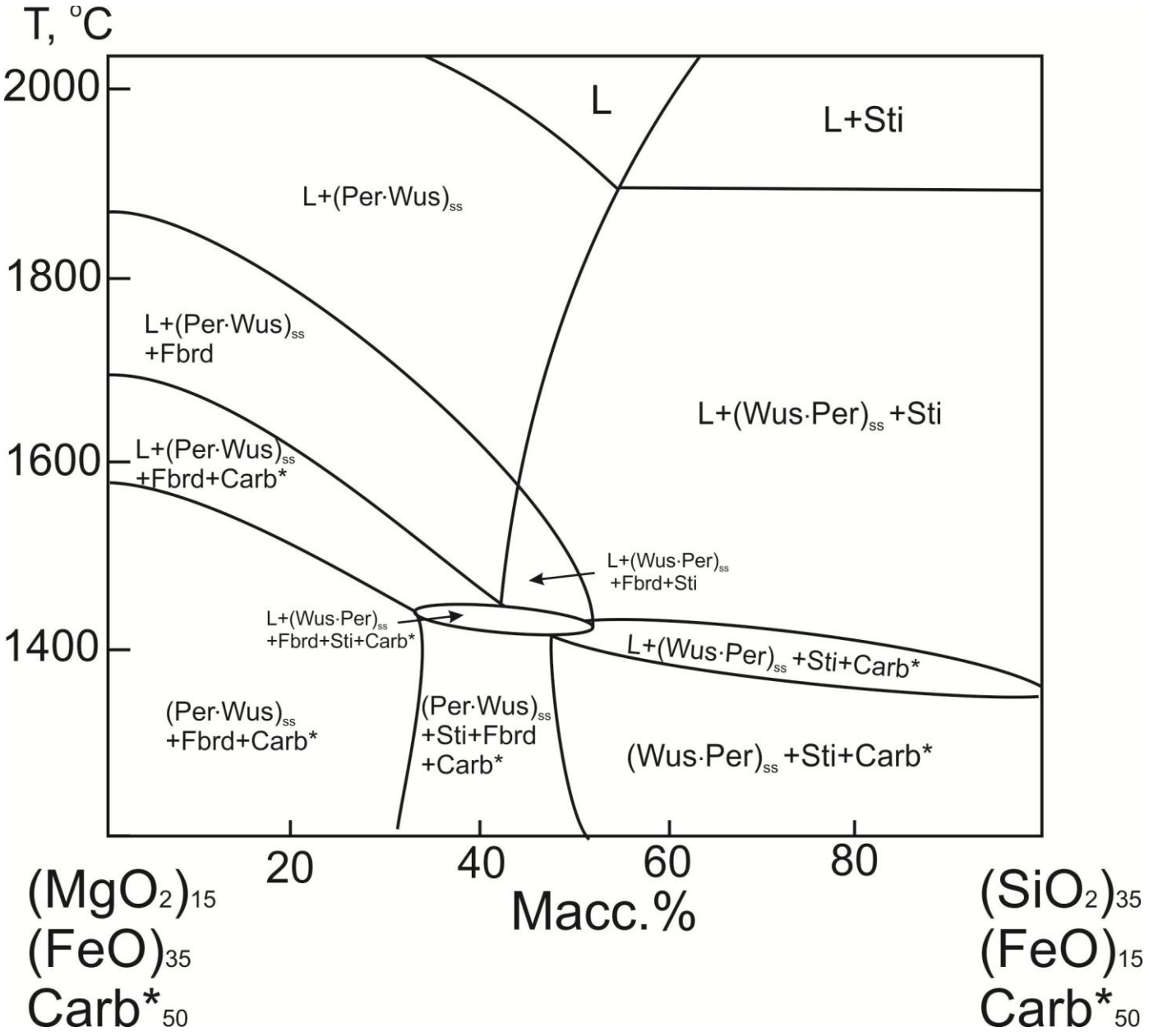


Рис. 5.3 Диаграмма фазовых отношений при плавлении политермического сечения $(MgO_2)_{15}(FeO)_{35}Carb^*_{50}$-$(SiO_2)_{35}(FeO)_{15}Carb^*_{50}$ при 26 ГПа

Схематическая диаграмма сингенезиса для ультрабазит → базит – карбонат – углеродной системы в режиме фракционной кристаллизации представлена на рисунке 5.4. Главной особенностью данной диаграммы является кривая растворимости алмаза (РА) в ультрабазит → базит – карбонат – углеродной системе, которая разделяет области ненасыщенных углеродом расплавов (слева на диаграмме), где невозможна спонтанная кристаллизация алмаза, и насыщенных (справа), где возможна нуклеация алмаза. Кривая растворимости контролирует условия нуклеации и роста алмаза, при этом осуществляется «раствор-расплавный» механизм алмазообразования: из пересыщенных углеродом полностью смесимых оксид-силикат-карбонатных расплавов (растворителей углерода). Вместе с тем она физико-химически сопряжена с фазовыми областями формирования ассоциаций парагенных минералов, чем обеспечивается их совместная кристаллизация с алмазами и, соответственно, захват их фрагментов растущими алмазами в виде сингенетических включений. Так например, в условиях поля «L+(Per·Wus)$_{ss}$+Fbrd+D» было осуществлено совместное формирование алмаза, ферропериклаза и бриджманита при частичном плавлении исходной системы составом $(MgO)_{14,7}(FeO)_9(SiO_2)_{6,3}$(Fe-Mg-Na-Ca-Carb)$_{30}C_{40}$ (рис. 5.1 б). Полученные фазы твердого раствора периклаз-вюстит характеризуются магнезиальностью 0,43, а бриджменит 0,75. Для поля «L+(Per·Wus)$_{ss}$+Fbrd+Carb*+D» был проведен эксперимент со стартовым составом $(MgO)_{13,65}(FeO)_{11,7}(SiO_2)_{13,65}$(Fe-Mg-Na-Ca-Carb)$_{21}C_{40}$ (рис. 5.1 д). Для данного случая характерны фазы твердого раствора периклаз-вюстит с магнезиальностью 0,17, бриджманит с магнезиальностью 0,8. Карбонатитовая составляющая системы представлена многокомнонентной карбонатной системой, при этом первая фаза карбонатного состава представлена твердым раствором магнезита-сидерита. В условиях поля «L+(Wus·Per)$_{ss}$+Fbrd+Sti+Carb*+D» было осуществлено совместно формирование алмаза, магнезиовюстита (с магнезиальностью 0,15), стишовита, бриджменита (с магнезиальностью 0,72) и карбонатных фаз (рис. 5.1 в). Эксперимент был проведен с исходным составом системы $(FeO)_{10,8}(MgO)_{7,56}(SiO_2)_{17,64}$(Fe-Mg-Na-Ca-Carb)$_{24}C_{40}$

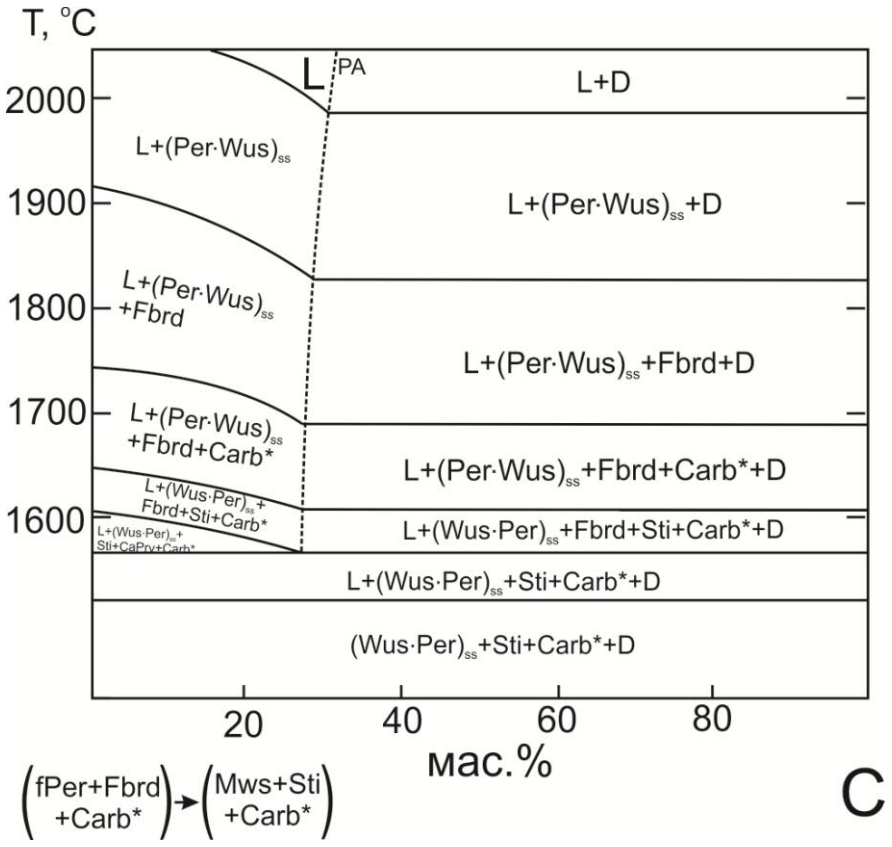


Рис. 5.4 Схематическая диаграмма сингенезиса для ультрабазит → базит – карбонат – углеродной системы в режиме фракционной кристаллизации.

Таким образом, в результате проведенных тестовых экспериментах было осуществлено парагенное формирование сверхглубинного алмаза и минералов нижней мантии земли (бриджманита, ферропериклаза, магнезиовюстита, стишовита и карбонатов) в условиях частичного плавления системы. По экспериментальным данным было постороено три предварительные диаграммы для ультрабазит → базит – углеродной и ультрабазит → базит – карбонат – углеродной систем. Нуклеация алмазной фазы осуществлена для содержаний оксид-силикатной составляющей в материнских расплавах до 65 мас. % в системе MgO –FeO-SiO_2-$MgCO_3$-$FeCO_3$-$CaCO_3$-Na_2CO_3-C при 26 ГПа и 1700°C. Выполненные экспериментальные исследования свидетельствуют о приложимости мантийно-карбонатитовой теории к генезиса «сверхглубинного» алмаза в условиях нижней мантии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально при 26 ГПа осуществлены процессы парагенетического образования «сверхглубинных» алмазов и индикаторных минералов нижне-мантийных очагов – ферропериклаза, бриджменита, стишовита, а также карбонатных минералов в системе (Mg, Fe)O – (Mg, Fe)SiO_3–SiO_2 – $MgCO_3$ – $FeCO_3$ – $CaCO_3$ – Na_2CO_3 – C. Экспериментально определен концентрационный барьер нуклеации алмаза в нижне-мантийной алмазообразующей системе, что позволило установить алмазообразующую эффективность оксид-силикат-карбонатных расплавов в области составов, существенно обогащенных оксидными и силикатными компонентами (около 60 мас.%). Полученные данные позволили построить фазовую диаграмму сингенезиса алмазов с минеральными включениями ультрабазитового и базитового парагенезисов в режиме фракционной кристаллизации.

Экспериментальные результаты и данные минералогии первичных включений в алмазах свидетельствуют о физико-химически едином механизме формирования алмазов на всех глубинах мантии. Изучено поведение метастабильного графита в условиях нижней мантии. Эксперементально установлена граница фазового перехода метастабльный графит/алмаз.

Полученные экспериментальные результаты значимы для понимания механизмов кристаллизации и нуклеации алмазов на глубинных гаризонтах мантии Земли, а также для развития мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвин Ю.А. О механизме образования алмаза в системах металл-углерод. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы.. Т.2. С. 175-181. (1968)

2. Литвин Ю.А. К проблеме происхождения алмаза. Зап. ВМО. Т.98. №1. С.116-123. (1969)

3. Литвин Ю.А., Жариков В.А. Первично флюидно-карбонатные включения в алмазе, моделируемые системой K_2O-Na_2O-CaO-MgO-FeO-CO_2, как среда алмазообраования в эксперименте при 7-9 ГПа. Доклады академии наук.-Том 367. -№3. – С.397-401. (1999)

4. Литвин Ю.А., Жариков В.А. Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5-7 ГПа и 1200-1570 ^{o}С. Докл. РАН.Т.372, №6. С.808-811. (2000)

5. Литвин Ю.А. Экспериментальные исследования физико-химических условий образования алмаза в мантийном веществе. Геология и геофизика. 50. 12. 1530-1546. (2009)

6. Литвин Ю.А., Васильев П.Г., Бобров А.В., Окоемова В.Ю., Кузюра А.В.. Материнские среды природных алмазов и первичных минеральных включений в них по данным физико-химического эксперимента. Геохимия, 50, №9, 811-847. (2012)

7. Литвин Ю.А. Стишовитовый парадокс в генезисе сверхглубинного алмаза. Доклады Академии наук. 455. 1. 76-81(2014)

8. Спивак А.В., Дубровинский Л.С., Литвин Ю.А. Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 K и 10—22 ГПа: значение для генезиса сверхглубинных алмазов. Доклады Академии наук. 439. 6. 803-806. (2011)

9. Akaogi, M. Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. Advances in High-Pressure Mineralogy edited by E. Ohtani. Geological Society of America Special Paper 421, pp. 1-13. (2007)

10. Aust R. B. & Drickamer H. G. Carbon: A New Crystalline Phase. Science 140, 817–819 (1963).

11. Bovenkerk H. P., Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M. & Wentorf, R. H. Preparation of Diamond. Nature 184, 1094–1098 (1959).

12. Bulanova, G.P., Walter, M.J., Smith, C.B., Kohn, S.C., Armstrong, L.S., Blundy, J. and Gobbo, L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. Contributions to Mineralogy and Petrology (2010)

13. Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentofr R.H. Man-made diamond/ Nature. V.176. P. 51-54. (1955)

14. Bundy F. P. & Kasper J. S. Hexagonal diamond -A new form of carbon. J. Chem.Phys. 46, 3437–3446 (1967).

15. Bundy F.P., Basset W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.-K., Goncharov A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through. Carbon, 1996, 34, 141-153 (1996).

16. Brenker, F.E., Vollmer, C., Vincze, L., Vekemans, B., Szymanski, A., Janssens, K., Szaloki, I., Nasdala, L. and Kaminsky, F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. Earth and Planetary Science Letters 260 (1-2), 1-9. (2007)

17. Davies, R.M., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y. and Doyle, B.J. Mineral inclusions and geochemical characteristics of microdiamonds from the DO27, A154, A21, A418, DO18, DD17 and Ranch Lake kimberlites at Lac de Gras, Slave Craton, Canada. Lithos 77, 39-55. (2004)

18. Dewaele A., Mezouar M., Guignot N., Loubeyre P.. Melting of lead under high pressure studied using second-scale time-resolved x-ray diffraction. Phys.Rev. B. 76. 144106. (2007)

19. Donnelly, C.L., Stachel, T., Creighton, S., Muehlenbachs, K. and Whiteford, S. Diamonds and their mineral inclusions from the A154 South pipe, Diavik Diamond Mine, Northwest territories, Canada. Lithos 98 (1-4), 160–176. (2007)

20. Dubrovinsky, L.S., Dubrovinskaia, N.A., Annersten, H., Halenius, E. and Harryson, H. Stability of (Mg0.5Fe0.5)O and (Mg0.8 Fe0.2)O magnesiowüstites in the lower mantle. European Journal of Mineralogy 13, 857-861. (2001)

21. Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Narygina O., Kantor I., Kuznetzov A., Prakapenka V. B., Vitos L., Johansson B., Mikhaylushkin A. S., Simak S. I., Abrikosov I. A. Body-centered cubic iron-nickel alloy in Earth's core. Science. 316. 1880–1883. (2007)

22. Duffy T. S. Synchrotron facilities and the study of deep planetary interiors. Reports of Progress in Physics. 68. 1811-1859. (2005)

23. Fayos J. Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition. J. Solid State Chem. 148, 278–285 (1999).

24. Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G., Libske C., Duba F., Rubie D.C. A new large-volume multianvil system. Phys. Earth Planet. Inter. 143. 507-514. (2004)

25. Goncharov A. F., Makarenko I. N. & Stishov, S. M. Graphite at pressures up to 55 GPa:Optical properties and raman spectra. High Press. Res. 4, 345–347 (1990).

26. Goncharov A. F., Makarenko I. N. & Stishov S. M. Sov. Phys. JETP 69, 380 (1989).

27. Hall D. R., Russell M. E. & Hall H. T. J. Composite polycrystalline diamond compact. USA patent 4604106 (1986).

28. Hanfland M., Beister H. & Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. Phys. Rev. B 39, 12598–12603 (1989).

29. Hanfland M., Syassen K. & Sonnenschein R. Optical reflectivity of graphite under pressure. Phys. Rev. B 40, 1951–1954 (1989).

30. Harlow G.E., Davies R.M. Diamonds. Elements (An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology), 1, 2, 67-70 (2005).

31. Harte, B. and Harris, J.W. Lower mantle mineral association preserved in diamonds. Mineralogical Magazine 58A, 384-385. (1994)

32. Harte, B., Harris, J.W., Hutchison, M.T., Watt, G.R. and Wilding, M.C. Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In: Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd. The Geochemical Society Special Publication No. 6, Ed. by Yingwei Fei, C.M. Bertka and B.O. Mysen, pp. 125- 153. (1999)

33. Harris, J.W., Hutchison, M.T., Hursthouse, M., Light, M. and Harte, B. A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower mantle diamonds. Nature 387, 486-488. (1997)

34. Hayman, P.C., Kopylova, M.G. and Kaminsky, F.V. Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina, Brazil). Contributions to Mineralogy and Petrology 149 (4), 430-445. (2005)

35. He C. et al. New Superhard Carbon Phases Between Graphite andDiamond. Solid State Comm. In press (2012).

36. Hutchison, M.T., Hurtshouse, M.B. and Light, M.E. Mineral inclusions in diamonds: associations and chemical distinctions around the 670-km discontinuity. Contributions to Mineralogy and Petrology 142 (2), 119-126 (2001)

37. Irifune, T. and A.E. Ringwood, A.E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle. Earth and Planetary Science Letters 117 (1-2), 101-110. (1993)

38. Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. Earth and Planet.Sci. Lett. V. 5807. P. 1–10. (1998)

39. Navon O., Hutcheton I.O. Rossman G.R., Wasserburg G.L. Mantle-derivided fluids in diamonds micro-inclusions. Nature . V. – 335. – P.784-789. (1988)

40. Navon O. Infrared determination of high internal pressures in diamond fluid inclusions Nature. V.353. P.746-748. (1991)

41. Kaminsky, F.V., Zakharchenko, O.D., Davies, R., Griffin, W.L., Khachatryan-Blinova, G.K. and Shiryaev, A.A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. Contributions to Mineralogy and Petrology 140 (6), 734-753. (2001)

42. Kaminsky, F.V., Khachatryan, G.K., Andreazza, P., Araujo, D. and Griffin, W.L. Super-deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. Lithos 112S (2), 833-842. (2009a)

43. Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A., Thomas R. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: Evidence for lower-mantle carbonatitic magmas . Mineralogical Magazine, 73, 5, 797-816 (2009).

44. Kaminsky, F.V., Sablukov, S.M., Belousova, E.A., Andreazza, P., Tremblay, M. and Griffin, W.L. Kimberlitic sources of super-deep diamonds in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. Lithos 114 (1-2), 16-29. (2010)

45. Kaminsky F., Mineralogy of the lower mantle: a review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond. Earth Science Review, 110, 127-147 (2012).

46. Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A. Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association. Canadian Mineralogist. 51. 5. 669-688. (2013)

47. Kesson, S.E. and Fitz Gerald, J.D. Partitioning of MgO, FeO, NiO, MnO and Cr2O3 between magnesian silicate perovskite and magnesiowustite: implications for the origin of inclusions in diamond and the composition of the lower mantle. Earth and Planetary Science Letters 111, 229–240. (1991)

48. Kurnosov A., Kantor I., Boffa-Ballaran T., Lindhardt S., Dubrovinsky L., Kuznetsov A., Zehnder B.H. A novel gas-loading system for mechanically closing of various types of diamond anvil cells. Rev Sci Instruments. 79. 45110, (2008).

49. Kim Y. & Na K. High pressure X-ray diffraction study on a graphite using Synchrotron Radiation. J. Petrol. Soc. Korea 3, 34–40 (1994).

50. Lai A. J. D. Diamond compact abrasive. USA patent 3141746 (1964).

51. Li Q. et al. Superhard Monoclinic Ploymorph of Carbon. Phys. Rev. Lett. 102, 175506–175509 (2009).

52. Li D. et al. Lowest enthalpy polymorph of cold-compressed graphite phase. Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 4347–4350 (2012).

53. Liander H. Diamond synthesis. Allmana Svenska Elektriska Aktiebolaget Journal. V.28. P.97-98. (1960)

54. Litvin Yu.A. High-pressure mineralogy of diamond genesis. In: Advances in High-Pressure Mineralogy (edited by Eiji Ohtani), Geological Society of America Special paper 421, 83-103. (2007)

55. Litvin,Yu., Spivak A., Solopova N., Dubrovinsky L. On origin of lower-mantle diamonds and their primary inclusions. Physics of the Earth and Planetary Interiors. 228. 176–185. (2014)

56. Liu Z., Wang L., Zhao Y., Cui Q. & Zou G. High-pressure Raman studies of graphite and ferric chloride-graphite. J. Phys.: Condens. Matter 2, 8083–8088 (1990).

57. Lynch R.W. & Drickamer H. G. Effect of high pressure on the lattice parameters of diamond, graphite, and hexagonal boron nitride. J. Chem. Phys. 44, 181–184 (1966).

58. Mao H. K., Xu J., Bell P. M. Callibration of ruby pressure gayge to 800 kbar under quasi-hydrostatic condition. J. of Geophys. Res.:cSolid Earth. 91 4673-4676 (1986).

59. Mao W. L. et al. Bonding Changes in Compressed Superhard Graphite. Science 302, 425–427 (2003).

60. Miller E. D., Nesting D. C. & Badding, J. V. Quenchable Transparent Phase of Carbon. Chem. Mater. 9, 18–22 (1997).

61. Moore, R.O., Otter, M.L., Rickard, R.S., Harris, J.W. and Gurney, J.J. The occurrence of moissanite and ferro-periclase as inclusions in diamond. In: 4th International Kimberlite Conference Extended Abstracts, Perth (Geological Society of Australia Abstracts, vol. 16), pp. 409-411. (1986)

62. Nakayama A. et al. Compression of polyhedral graphite up to 43 GPa and x-ray diffraction study on elasticity and stability of the graphite phase. Appl. Phys. Lett. 84, 5112–5114 (2004)

63. Oganov A. R. & Glass C. W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. J. Chem. Phys. 124, 244704 (2006).

64. Reich S. & Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362, 2271–2288 (2004).

65. Scott Smith, B.H., Danchin, R.V., Harris, J.W. and Stracke, K.J. Kimberlites near Orroroo, South Australia. In: Kimberlites I: Kimberlites and Related Rocks, ed. by J. Kornprobst (Elsevier, Amsterdam), pp. 121-142. (1984)

66. Sano, A., Ohtani, E., Kubo, T. and Finakoshi, K. In situ X-ray observation of decomposition of hydrous aluminum silicate AlSiO3OH and aluminum oxide hydroxide d-AlOOH at high pressure and temperature. Journal of Physics and Chemistry of Solids 65, 1547-1554. (2004)

67. Scott Smith, B.H., Danchin, R.V., Harris, J.W. and Stracke, K.J. Kimberlites near Orroroo, South Australia. In: Kimberlites I: Kimberlites and Related Rocks, ed. by J. Kornprobst (Elsevier, Amsterdam), pp. 121-142.(1984)

68. Schindler T. & Vohra Y. K. A micro-Raman investigation of high-pressure quenched graphite. I. Phys.: Condens. Matter 7, L637–L642 (1995).

69. Schrauder M., and Navon O. Hydrous and carbonatic mantle fluids in fibrous diamonds from aneg, Botswana. Geochimica et Cosmochimica Acta. – V. 58. P-761-771. (1994)

70. Spivak A.V., Litvin Yu.A.. Diamond syntheses in multicomponent carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties. Diamond and related materials. 13. 482-487. (2004)

71. Spivak A.V., Yu.A. Litvin, A.V. Shushkanova, V.Yu. Litvin, A.A. Shiryaev. Diamond formation in carbonate-silicate-sulfide-carbon melts: Raman- and IR-spectroscopy Eur. J. Mineral. 20. P. 341-347 (2008)

72. Spivak A.V., Litvin Yu.A., Ovsyannikov S.V., Dubrovinskaia N.A., Dubrovinsky L.S. Stability and breakdown of Ca13CO3 melt associated with formation of 13C-diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K. J. Solid State Chem. 191. 102-106. (2012)

73. Stachel, T., Harris, J.W., Brey, G.P. and Joswig, W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. Contributions to Mineralogy and Petrology 140 (1), 16-27. (2000)

74. Stachel, T., Harris, J.W., Aulbach, S. and Deines, P. Kankan diamonds (Guinea) III: δ13C and nitrogen characteristics of deep diamonds. Contributions to Mineralogy and Petrology 142, 465-475. (2002)

75. Shushkanova A.V., Litvin Yu.A. Experimental evidence for liquid immiscibility in the model system CaCO3-pyrope-pyrrhotite at 7.0 GPa: the role of carbonatite and sulfide melts in diamond genesis. The Canadian Mineralogist. 46. 991-1005. (2008)

76. Tappert, R., Stachel, T., Harris, J.W., Shimizu, N. and Brey, G.P. Mineral inclusions in diamonds from the Slave Province, Canada. European Journal of Mineralogy, 17 (3), 423-440. (2005)

77. Tappert, R., Foden, J., Stachel, T., Muehlenbachs, K., Tappert, M. and Wills, K. The diamonds of South Australia. Lithos 112S, 806-821 (2009)

78. Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V., Rossman G.R. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. Science. 346. 6213. 1100-1102 (2014)

79. Utsumi W. & Yagi T. Light-Transparent Phase Formed by Room-Temperature Compression of Graphite. Science 252, 1542 (1991).

80. Van Rythoven, A.D. and Schulze, D.J. (2009) In-situ analysis of diamonds and their inclusions from the Diavik Mine, Northwest Territories, Canada: Mapping diamond growth. Lithos 112S, 870-879.

81. Wang J. T., Chen C. & Kawazoe Y. Low-Temperature Phase Transformation from Graphite to sp3 Orthorhombic Carbon. Phys. Rev. Lett. 106, 075501 (2011).

82. Wang Y., Panzik J.E., Kiefer B. & Lee K.M. Crystal structure of graphite under room-temperature compression and decompression, scientific reports 2, 520 (2012)

83. Wilding, M.C., Harte, B. and Harris, J.W. Evidence for a deep origin for the Sao Luiz diamonds. In: Fifth International Kimberlite Conference Extended Abstracts, Araxa, June 1991, pp. 456-458. (1991)

84. Wirth, R., Vollmer, C., Brenker, F., Matsyuk, S. and Kaminsky, F. Nanocrystalline hydrous aluminium silicate in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil). Earth and Planetary Science Letters 259 (3-4), 384-399. (2007)

85. Wirth, R., Kaminsky, F., Matsyuk, S. and Schreiber, A. Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brazil. Earth and Planetary Science Letters 286 (1-2), 292-303. (2009)

86. Xu J., Mao, H. & Hemley, R. The gem anvil cell: high-pressure behavior of diamond and related materials. J. Phys: Condens. Matter 14, 11549–11552 (2002).

87. Yagi T., Utsumi W., Yamakata M., Kikegawa T. & Shimomura O. Highpressure in situ x-ray-diffraction study of the phase transfromation from graphite to hexagonal diamond at room temperature. Phys. Rev. B 46, 6031–6039 (1992).

88. Zhao Y. X. & Spain I. L. X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa. Phys. Rev. B 40, 993–997 (1989).

89. Zhou R. & Zeng X. Polymorphic Phases of sp3-Hybridized Carbon under Cold Compression. J. Am. Chem. Soc. 134, 7530–7538 (2012).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ДАННОЙ РАБОТЕ

Тезисы докладов:

Российский конференции:

Симонова Д.А., Литвин Ю.А., Дубровинский Л.С. (2015). Условия образования нижнемантийных алмазов и парагенных минералов по экспериментальным данным. В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2015). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 21-22 апреля 2015 г., с. 116.

Спивак А.В., Литвин Ю.А., **Симонова Д.А**., Дубровинский Л.С.(2015). Образование и эволюция нижнемантийных алмазообразующих систем: экспериментальное изучение при 24 и 26 ГПа. В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2015). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 21-22 апреля 2015 г., с. 122.

Симонова Д.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А. (2016). PT-граница области местабильного графита в поле алмаза в эксперименте при 10-50 ГПа. В кн.: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ-ИЭМ РАН, 19-20 апреля 2016 г., (в печати)

Спивак А.В., Литвин Ю.А., **Симонова Д.А**., Дубровинский Л.С. (2015). Экспериментальное изучение образования и эволюции нижнемантийных алмазообразующих систем при 24 – 26 ГПа. В кн. «XVII Российское совещание по экспериментальной минералогии (тезисы докладов)». Новосибирск, 7-12 сентября 2015 г., стр. 15–17

Международные конференции:

Litvin Yu.A., Spivak A.V., **Simonova D.A.,** Dubrovinsky L.S. (2015). On origin and evolution of diamond-forming lower-mantle systems: physic-chemical studies in experiments at 24 and 26 GPa. In Joint AIRAPT-25 & EHPRG-53 International Conference on High Pressure Science and Technology, Madrid, Spain, 30 August - 04 September 2015.

Статьи:

Российские издания:

Литвин Ю.А., Спивак А.В., Симонова Д.А., Дубровинский Л.С. (2015-2016). Стишовитовый парадокс в эволюции нижне-мантийных магм и алмазообразующих расплавов (эксперимент при 24 - 26 ГПа). Доклады Академии наук(в печати)

Международные издания:

Litvin Yu.A., Spivak A.V., Simonova .A., Dubrovinsky L.S. (2016). On origin and evolution of diamond-forming lower-mantle systems: physicochemical studies in

experiments at 24 and 26 GPa. Journal of Physics: Conference Series (JPCS) - IOP Conference Series