

# НАНОАЛМАЗЫ В НЕФТИ И ЕЕ ОТХОДАХ: НОВЫЙ АСПЕКТ УТИЛИЗАЦИИ

**С.К. Симаков**

АЛРОСА, Санкт-Петербург, Россия

Эл. почта: [simakov@ap1250.spb.edu](mailto:simakov@ap1250.spb.edu)

Статья поступила в редакцию 10.07.2012; принята к печати 16.10.2012

В настоящее время известно о присутствии большого количества наноалмазов в космических объектах, связанных с органическим веществом. По имеющимся данным, они могли образоваться в условиях низких температур и давлений. На Земле известны находки микроалмазов в коровых породах, ассоциирующихся с органическим веществом. Вопрос о связи природной нефти с алмазами обсуждался учеными давно. В последнее время в нефти были обнаружены алмазоподобные молекулярные структуры. Известны также примеры синтеза наноалмазов из органических веществ при низких P–T-параметрах в гидротермальных условиях. Исходя из этого, автор приходит к выводу о возможности разработки массового синтеза наноалмазов и другого нанougлерода из нефти и ее тяжелых фракций при низких P–T-параметрах в гидротермальных условиях.

**Ключевые слова:** нефть, углерод, наноалмазы, отходы нефти, реутилизация.

## NANOSIZED DIAMOND PARTICLES IN MINERAL OIL AND OIL RESIDUE: A NOVEL ASPECT OF UTILIZATION THEREOF

**S.K. Simakov**

ALROSA, St. Petersburg, Russia

E-mail: [simakov@ap1250.spb.edu](mailto:simakov@ap1250.spb.edu)

Available data about nanosized diamond particles formation at metastable (P–T)-parameters from organic matter under natural and experimental conditions are discussed to conclude that the hydrothermal synthesis of nanodiamonds from water-oil or water-alcohol-oil solutions is possible.

**Keywords:** mineral oil, nanodiamonds, carbon, oil residue, reutilization.

Утилизация нефтяных отходов является одной из наиболее актуальных экологических проблем современности. Достижения последних лет в области нанотехнологий заставляют сегодня по-новому взглянуть на нее. Нефть – это система сложного природного углеводородного раствора, в котором растворителем являются легкие углеводороды (УВ), а растворенными – тяжелые УВ, смолы и асфальтены. Главные компоненты – УВ; кроме того, здесь же присутствуют гетероэлементы – кислород, азот, сера, фосфор и др., входящие в состав смол и асфальтенов. Главным элементом нефти является углерод, его содержание составляет 82–87%.

Углерод является уникальным элементом, он образует самое мягкое и самое твердое неорганические вещества в природе – графит и алмаз. Содержание углерода в земной коре составляет всего около 0,1%, основная его масса, помимо нефти, содержится в известняках, доломитах, углях, горючих сланцах, природных газах, в торфе и битумах. Свободный углерод находится в природе в основном в виде алмаза и графита, помимо этого, он входит в состав растений и животных (~18%). Несмотря на такое низкое процентное содержание, он имеет наибольшее количество соединений в природе, что объясняется способностью его *s*- и *p*-валентных электронов образовывать гибридные (смешанные) электронные орбитали в различных пропорциях. Выделяют три основных состояния, соответствующие  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации его валентных орбиталей. Каждое из них характеризует определенную и единственную аллотропную форму:  $sp^3$ -тип свойствен пространственному (трехмерному) полимеру углерода – алмазу;  $sp^2$ -тип –

плоскостному (двумерному) графиту; *sp*-тип – линейно-цепочечному (одномерному) карбину. Каждая из трех основных аллотропных форм углерода имеет свои полиморфные структуры и политипы. Помимо этих аллотропных модификаций, существуют и другие формы элементарного углерода. Они составляют множество так называемых переходных форм: к ним можно отнести алмазоподобный и стеклообразный углерод, «металлический углерод», «супералмаз» и слоисто-цепочечный углерод (т.е. гибридные карбино-алмазные структуры), фуллерены и нанотрубки. В настоящее время происходит бурное развитие процессов синтеза и открытия новых редких фаз нанougлерода; так, в последние годы были открыты его редкие формы – фуллерены и графен, по мнению многих ученых, способные произвести революционные преобразования в технике.

Углерод является основой органических соединений, установленное количество которых уже сейчас более 10 млн. Органические соединения – самый обширный класс химических соединений. Такое их многообразие связано с уникальным свойством углерода образовывать цепочки из атомов, что в свою очередь обусловлено высокой стабильностью углерод-углеродной связи. В углеводородах существуют поделенные электронные пары между углеродом и водородом, для них выделяются *s*- и *p*-орбитали, в отдельных случаях они могут образовывать набор эквивалентных  $sp^3$ -гибридных орбиталей. Такой алмазный тип гибридации характерен для алканов (предельных, или насыщенных, углеводородов), общая формула которых  $C_nH_{2n+2}$ . Он же встречается и в каркасных углеводородах – адамантанах, дли-

на связи «углерод-углерод» в которых соответствует алмазной (1,54 Å), а «углерод-водород» – 1,112 Å. Кристаллический адамантан существует в виде градиентированной кубической решетки и впервые был получен при исследовании нефти Годонинского месторождения (бывшая Чехословакия) в 1933 г. В нефти он связан с полициклическими насыщенными углеводородами (нафтенами) [1], поэтому наиболее высокое его содержание отмечается в нефтях нафтенового типа.

Возникает логический парадокс: в состав «мягких» органических соединений входят элементы его самых твердых – алмазных форм. Одной из основных гипотез образования нефти на Земле является органическая (т.е. за счет остатков жизни), отсюда можно предположить, что основы живой материи и элементы самого твердого вещества – алмаза – в прошлом как-то сочетались между собой. В связи с этим, интересна точка зрения о зарождении первой жизни на Земле на алмазной поверхности [50]. Следует также отметить, что структуры фуллеренов, относящихся к семейству наноуглерода, по форме весьма напоминают органические; не случайно молекула фуллерена была предсказана в 1970 г. химиком-органиком Е. Озавой. Таким образом, на наноуровне наблюдается сближение органических и неорганических структур углерода, и возникает закономерный вопрос: может быть, они имеют один источник или сформировались в ходе одного и того же процесса?

Помимо общефилософских аспектов это имеет и конкретное практическое значение: получение фуллеренов сейчас в основном ведется из графита в температурном интервале от 1500 °С до 3000 °С при наличии плазмы. Такие условия необходимы для расщепления графита на атомы углерода, которые затем хаотически соединяются между собой, в том числе и в фуллерены. Однако при использовании органического источника (полипропилена) нами были получены фуллереноподобные структуры при температурах всего 700 °С [22]. Массовое производство искусственных алмазов из графита, освоенное около 50 лет тому назад, также является высокоэнергетическим процессом: переход графита в алмаз осуществляется при температурах от 1200 °С до 3000 °С и давлениях более 40 тыс. атм. Это является следствием необходимости приложения изначально высокой энергии для разрыва высокопрочных связей углерода в плоскостных шестигранниках графита, где расстояние между атомами углерода меньше, чем в алмазе – 1,415 Å (в то время как в алмазе оно равно 1,54 Å). Известны также и другие высокоэнергетические способы получения наноалмазных покрытий методом CVD (химическим парафазным осаждением) при низких давлениях и высоких температурах. В случае же использования органических соединений, где углерод образует связи с водородом, такой большой энергии для получения его атомов не требуется. Алканы (метан), имеющие алмазную  $sp^3$ -гибридизацию, использовались для наращивания алмаза на алмазную подложку при более низких температурах – 900 °С и давлениях ниже атмосферного еще в 70-х гг. [5]. В моих работах [19, 20] была теоретически показана возможность образования наноалмазов из метана без подложки. Позже Бадзияк с соавторами [27] пришли к выводу, что наноразмерные алмазы

могут образовываться при низких ( $P-T$ )-параметрах из полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

Последние 100 лет основная часть природных алмазов добывается из кимберлитов – глубинных пород, образовавшихся при высоких температурах и давлениях, соответствующих высокобарическим синтезам алмаза. Однако сегодня стали известны отдельные находки и целые месторождения микро- и наноалмазов в породах земной коры, температура образования которых менее 1000 °С, а давление соответствует области устойчивости графита [14, 30, 36, 39, 48]. С 70-х гг. в геологии не прекращаются дискуссии о происхождении этого феномена. Микро- и наноалмазы в ассоциации с органическим веществом были отмечены геологами давно [6, 10, 12]. Позднее Накано и др. [38] отметили эмпирическую связь космических наноалмазов с органикой, основными компонентами которой являются гликолевые кислоты, ПАУ (фенантрен), АУ (инден) и азотсодержащие соединения – ацетамиды и лактоамиды. Подтверждением этому послужили эксперименты, проведенные японскими учеными со смесью органических веществ, обнаруженных в космосе [38] при низких ( $P-T$ )-параметрах.

Первоначально наноразмерные частички алмазов были известны в космических объектах. Еще в 1980-х гг. исследователи всерьез задумались над этим вопросом – после того как большое количество наноалмазов было найдено в упавших на Землю метеоритах. Астрономы выяснили, что 3% всего углерода в метеоритах присутствует в форме алмазов. В некоторых метеоритах содержание наноалмазов может на два-три порядка превышать содержание в них графита, карбидов и аморфного углерода [35]. Расчеты показывают, что лишь в одном грамме пыли и газа из космического облака может содержаться до 10 тыс. трлн наноалмазов. Ученые из NASA идентифицируют их в космосе с помощью инфракрасных датчиков телескопа Spitzer. Космические алмазы формируются при совсем других условиях, чем на Земле: в космосе они находятся в холодных молекулярных облаках, в условиях низких температур и давлений, от 10 до 20% межзвездного углерода может находиться в виде наноалмазов [52]. Радиоастрономические наблюдения позволили обнаружить в этих облаках довольно сложные молекулы: гидроксил OH, пары воды и аммиака, формальдегида, окиси углерода, метанола (древесного спирта), этилового (винного) спирта и еще десятки других более сложных молекул. На сегодняшний день можно заключить, что в природе наноалмазы в большинстве своем встречаются в космосе, где они связаны, с одной стороны, с органическим веществом, одним из основных компонентов которого являются УВ (ПАУ), а с другой – с водной фазой, и могут образовываться при относительно низких температурах и давлениях. В самой нефти, как уже было отмечено выше, известны находки алмазоподобных молекулярных структур [28], сырая нефть содержит алмазоиды – низшие гидрокарбонаты: адамантан ( $C_{10}H_{16}$ ), диамантан ( $C_{14}H_{20}$ ) и триамантан ( $C_{18}H_{24}$ ). Присутствуют в ней также и высшие гидрокарбонаты: тетрамантан, пентамантан, гексамантан и др. Атомы углерода образуют в них тетраэдриальную пространственную сетку с конфигурацией электронных орбиталей  $sp^3$ . В пределах такой сетки

выделяются структуры идентичные алмазу [29]. В связи с этим следует отметить гипотезу о генетической связи кимберлитовых алмазов с нефтью и газом, которая была популярна в геологии в 60–80-х гг. XX века как у нас, так и за рубежом [4, 24, 31]. Высказывались предположения о том, что на глубинах верхней мантии Земли, соответствующих алмазообразованию, может происходить образование нефти, которая затем поднимается по глубинным разломам. В основу данной гипотезы положены факты находок ПАУ, других ТУВ и битумоидов, входящих в состав нефти, в алмазах, карбонатах, минералах – спутниках алмаза, мантийных ксенолитах и кимберлитах [3, 9, 13, 31], и ассоциативность некоторых кимберлитов с зонами Земли, имеющими повышенное содержание УВ [4]. Термодинамические расчеты показывают, что с ростом температуры и давления происходит изменение состава флюида: вместо метана устойчивыми становятся ТУВ, входящие в состав нефти [7, 8, 24].

Следует также отметить, что в природе нано-, микро- и макроалмазы встречаются в присутствии водной фазы, которая является для них материнской средой [11, 33, 37, 40, 43]. Теоретические и экспериментальные работы по образованию алмаза при высоких ( $P$ - $T$ )-параметрах, соответствующих кимберлитовым, из флюидной фазы подтверждают этот факт [18, 46, 47, 49]. Важная роль воды при синтезе алмазов в метастабильной области отмечалась неоднократно [42, 51, 54]. Вода в надкритическом состоянии является активной средой для формирования и переноса углеродсодержащих молекул из углеводородов, участвующих в образовании алмаза. Такими промежуточными соединениями являются  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$  [26]. К созданию таких комплексов в растворе приводит также добавка спирта (при этом образуется  $\text{HO}_2$ ),  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (при этом образуется  $\text{CH}_3$  – одно из основных соединений, ведущих к синтезу алмаза) [53]. Исходя из этих предположений, процесс образования наноалмазов для природных систем описывается по реакциям системы  $\text{C-O-H}$ , основными компонентами которой являются  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и свободный углерод [19, 45]. Расчеты показали возможность образования наноалмазов в термодинамическом поле устойчивости графита для разных температур и давлений при определенных составах газовой смеси. Данная модель, с одной стороны, объясняет специфические составы газовых смесей, из которых были получены алмазы методом CVD при давлениях ниже атмосферного, а с другой стороны – генетическую связь космических наноалмазов с водной составляющей и состав флюида микроалмазов, обнаруженных в породах земной коры [15, 45].

Подтверждением этой модели является синтез наноалмазов из органических водно-спиртовых растворов при температурах 500 °С и давлениях менее 1000 атм [17, 21]. Составы этих растворов попадают в «гидротермальную» зону устойчивости наноалмазов на диаграмме  $\text{O-H-C}$  [45]. На сегодняшний день известны также гидротермальные синтезы алмаза при нагревании органики с водой в интервале температур от 200 до 400 °С [34] и наращивание монокристаллов алмаза на алмазную затравку в интервале температур от 20 до 400 °С [2, 23].

Известно, что и нефть растворяется в воде при температуре более 340 °С и давлении 160–220 атм [25,

41]. Таким образом, она может являться источником для гидротермальной синтеза наноалмаза. ПАУ и другие ТУВ, участвующие в образовании космических и кимберлитовых алмазов, концентрируются в высококипящих фракциях нефти (мазуте), в нефтехимической промышленности их источником являются нафтены, некоторые из них достаточно хорошо растворяются в воде. Известно, что максимальное содержание алмазоидов имеют нефти, содержащие наибольшую концентрацию этих фракций и ТУВ. Поэтому **потенциальным сырьем для нанолуглерода могут быть тяжелые фракции нефти, такие как мазут, смолы, битумы и асфальтены, образующие остаток после ее переработки.**

Тема создания промышленных способов синтеза нанолуглерода из нефти и нефтяных отходов является актуальной: в настоящее время исследования в данном направлении проводятся компанией Molecular Diamond Technologies (дочерним отделением нефтехимического гиганта Chevron) [28]. К близким разработкам можно отнести патенты по низкотемпературному синтезу наноалмаза из смеси органических соединений: японский и наш [17, 34]. (При этом следует отметить, что присутствие наноалмазов в опытах японских исследователей устанавливается лишь по наличию его некоторых характеристических спектральных линий в продуктах синтеза, в то время как в наших работах [21] установлены наноразмерные частички алмаза и алмазоподобных фаз и получены их рентгеновские характеристики, что является бесспорным доказательством их непосредственного синтеза.) В итоге, нами намечена новая технология получения наноалмазов из водных растворов нефти и ее тяжелых фракций в интервале 400–700 °С и 220–250 атм [16]. Такая технология могла бы применяться в нефтеперерабатывающей промышленности при процессах крекинга нефти (или в ходе утилизации отходов нефти) без изменения существующей технологической схемы этих процессов, в качестве дополнительного производства. Предполагаемая технология обещает быть менее энергозатратной и более экологичной по сравнению с известными. В случае ее разработки она может легко быть доведена до промышленного использования, поскольку обладает способностью масштабироваться для увеличения мощности единичной установки. Ее создание могло бы послужить толчком для привлечения большого бизнеса к процессам утилизации нефтяных и других органических остатков, поскольку сулит окупаемость процессов такой очистки.

В настоящее время интерес к нанолуглероду и, в частности, к наноалмазам велик как в Европе и Америке, так и на Востоке (в Японии, Корее, Китае). В России годовое производство наноалмазов составляет около 1,5 тонн и могло бы быть доведено до 5 тонн (в то время как мировое производство составляет десятки сотен тонн). Однако внутренний российский рынок потребляет около 350 кг/год, основная же часть уходит на американский и азиатские рынки. Цена килограмма шихты (концентрата) с наноалмазами составляет около 600 долл. А извлеченные из нее наноалмазы ценятся на мировом рынке на уровне натуральной алмазной крошки – 2 долл. за карат (0,2 г). Наноалмазы применяются при создании тонких абразивов и масел, при создании покрытий (в том числе и гальванических), они используются



в электронике и медицине. Известно их применение в качестве катализаторов, они опробованы для конверсии CO в CO<sub>2</sub> при создании полимеров. Перспективны каталитические реакции разложения спиртов (этанол, метанол) как источника энергии. Применение электрохимического модифицирования в солянокислом растворе и промотирования палладием поверхности наноалмазных порошков перспективно для создания катализаторов и электродов низкотемпературных топливных элементов. В последнее

время многие видят их перспективу в создании биологических препаратов для медицины, в частности для разработки лекарств от рака [44]. Они также используются и для создания компьютерных чипов для приборов, работающих в условиях ликвидации последствий ядерных аварий [32]. В ближайшем будущем прогнозируется рост общего объема производства нанопорошков в мире, в том числе и нанопорошков; в 2010 г. он составил 4065 тонн, а в 2015 г. предполагается достижение уровня в 12 300 тонн.

## Литература

1. Багрий Е.И. Адамантаны. – М. : Наука, 1989. – 264 с.
2. Борщевский Ю.А. Способ синтеза алмаза // Патент RU. 1995. № 2042748.
3. Боткунов А.И., Гаранин В.К., Крот А.И., Кудрявцева Г.П., Мацюк С.С. Первичные углеводородные включения в гранатах из кимберлитовых трубок «Мир» и «Спутник» // ДАН СССР. – 1985. – Т. 280. – С. 468–473.
4. Васильев В.Г., Ковальский Б.В., Черский Н.В. Происхождение алмазов. – М., 1968. – 360 с.
5. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. – М. : Наука, 1977. – 115 с.
6. Дубинчук В.Т., Коченов А.В., Пеньков В.Ф., Сидоренко Г.А., Успенский В.А. О новообразованиях в органическом веществе осадочных пород под воздействием радиоактивного излучения // ДАН СССР. – 1976. – Т. 231. – С. 973–976.
7. Зубков В.С. Термодинамическое моделирование системы О-Н-N-C в Р-Т условиях верхней мантии. – Иркутск, 2005. – 179 с.
8. Зубков В.С. Гипотезы происхождения тяжелых углеводородов и битумов в разновозрастных офиолитах // Литосфера. – 2009. – № 1. – С. 70–80.
9. Каминский Ф.В., Кулакова И.И., Оглобина А.И. О полициклических ароматических углеводородах в карбонадо и алмазе // ДАН СССР. – 1985. – Т. 283. – С. 985–988.
10. Ковалевский В.В. Природные карбиды в шунгитовых породах // XXI съезд Минералогического общества. Тезисы. – СПб., 2010.
11. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М., Надеждина Е.Д., Щуколюков Ю.А. Новый генетический тип алмазных месторождений. – М. : Науч. мир, 1999. – 221 с.
12. Новгородова М.И., Юсупов Р.Г., Дмитриева М.Т. Кубический карбид кремния в сростании с графитом и алмазом из мумии // ДАН СССР. – Т. 277. – С. 1222–1227.
13. Оглобина А.Н., Руденко А.П., Кулакова И.И., Флоровская В.И., Роменская М.Е., Боткунов А.И. Особенности состава полициклических ароматических углеводородов в кимберлитах // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 272. – С. 964–967.
14. Розен О.М., Зорин Ю.М., Заячковский А.А. Обнаружение алмаза в связи с эклогитами в докембрии Кокчетавского массива // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 203. – С. 674–676.
15. Симаков С.К. О возможности образования нанопорошков в природных процессах при низких Р-Т параметрах из флюидных систем // ДАН. – 2011. – Т. 436. – С. 390–393.
16. Симаков С.К. Нефть – потенциальный источник нанопорошков // Наука и технология в России. – 2010. – Т. 89. – № 9. – С. 19–24.
17. Симаков С.К. Способ получения нанопорошков // Патент RU. 2010. № 2396377.
18. Симаков С.К. Физико-химические условия образования алмазоносных парагенезисов эклогитов в породах верхней мантии и земной коры. – М. : Сев.-Вост. наука, 2003. – 190 с.
19. Симаков С.К. Термодинамическая оценка влияния окислительно-восстановительных условий на образование критических зародышей алмаза и графита в процессе конденсации метана при низких давлениях // Ж. физ. хим. – 1995. – Т. 69. – С. 346–347.
20. Симаков С.К. О возможности метастабильного образования алмаза из флюидов в условиях земной коры // ДАН СССР. – 1984. – Т. 278. – С. 953–957.
21. Симаков С.К., Дубинчук В.Т., Новиков М.П., Дроздова И.А. Образование алмаза из углеродсодержащего флюида при Р-Т параметрах соответствующих земной коре // ДАН. – 2008. – Т. 421. – С. 98–100.
22. Симаков С.К., Графчиков А.А., Сироткин А.К., Дроздова И.А., Лапшин А.Е., Гребенщикова Е.А. Образование углеродных нанотрубок и фуллереноподобных структур углерода при Р-Т параметрах природного минералообразования // ДАН. – 2001. – Т. 376. – С. 244–246.
23. Соловьев Ю.А., Баранов В.К. Способ синтеза алмаза // Патент РФ. 2002. № 2181794.
24. Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии. – Киев : Наук. думка, 1967. – 256 с.
25. Чекалюк Э.Б., Филяс Ю.И. Водно-нефтяные растворы. – Киев : Наук. думка, 1977. – 128 с.
26. Antal M.J.Jr., Brittain A., DeAlmeida C., Ramayya S., Roy J.C. Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. – 1987. – V. 329. – P. 77–86.

27. *Badziag P., Verwoerd W.S., Ellis W.P., Greimer N.R.* Nanometer-sized diamonds are more stable than graphite // *Nature*. – 1990. – Vol. 343. – P. 244–245.
28. *Carlson R.M.K., Dahl J.E.P., Liu S.G., Olmstead M.M., Buerki P.R., Gat R.* Diamond molecules found in petroleum // *Synthesis, Properties and Applications of UltracrySTALLine Diamond*. – Springer. Netherlands, 2005. – P. 63–78.
29. *Dahl J.E., Liu S.G., Carlson R.M.K.* Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules // *Science*. – 2003. – Vol. 299. – P. 96–99.
30. *Dobrzhinetskaya L.F., Eide E.A., Larsen R.B., Sturt B.A., Tronnes R.G., Smith D.C., Taylor W.R., Posukhova T.V.* Microdiamonds in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway // *Geology*. – 1995. – Vol. 23. – P. 597–600.
31. *Giardini A.A., Melton C.E., Mitchell R.S.* The nature of the upper 400 km of the Earth and its potential as the source for non-biogenic petroleum // *J. Petrol. Geol.* – 1982. – Vol. 5. – P. 173–189.
32. *Hosh N.G., Kang W.P., Davidson J.L.* A diamond in the making // *Electronics Letters*. – 2011. – Vol. 47. – No. 16. – P. 890.
33. *Israeli E.S., Harris J.W., Navon O.* Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Plan. Sci. Lett.* – 2001. – Vol. 187. – P. 323–332.
34. *Kouchi A.* Method for creating diamond // Patent USA. 2004. US2004/0115116A1.
35. *Kouchi A., Nakano H., Kimura Y., Kaito C.* Novel routes for diamond formation in interstellar ices and meteoritic parent bodies // *Astrophys. J.* – 2005. – Vol. 626. – P. L129–L132.
36. *Larsen R.B., Eide E.A., Burke E.A.J.* Evolution of metamorphic volatile during exhumation of microdiamond-bearing granulites in the Western Gneiss Region, Norway // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1988. – Vol. 133. – P. 106–121.
37. *Melton C.E., Giardini A.A.* The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil // *Amer. Miner.* – 1974. – Vol. 59. – P. 775–782.
38. *Nakano H., Kouchi A., Arakawa M., Kimura Y., Kaito C., Ohno H., Hondoh T.* Alteration of interstellar organic materials in meteorites' parent bodies: a novel route in diamond formation // *Proc. Jap. Acad.* – 2002. – V. 78, ser. B. – P. 277–281.
39. *Okay A.I.* Petrology of diamond and coesite-bearing metamorphic terrain Dabie Shan, China // *Eur. J. Mineral.* – 1993. – Vol. 5. – P. 659–675.
40. *Pechnikov V.A., Kaminsky F.V.* Diamond potential of metamorphic rocks in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // *Eur. J. Mineral.* – 2008. – Vol. 20. – P. 395–413.
41. *Price L.C.* Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration // *Bull. AAPG*. – 1976. – Vol. 60. – P. 213–244.
42. *Roy R., Ravichandran D., Ravindranathan P., Badzian A.J.* Evidence for hydrothermal growth of diamond in the C-H-O and C-H-O halogen system // *Mater. Res.* – 2006. – Vol. 11. – P. 1164–1168.
43. *Sellgren K.* Aromatic hydrocarbons, diamonds, and fullerene in interstellar space: puzzles to be solved by laboratory and theoretical astrochemistry // *Spectrochimica Acta P.A.* – 2001. – Vol. 57. – P. 627–642.
44. *Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A.* Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications // *Critical Rev. in Solid State and Materials Sciences*. – 2009. – Vol. 34. – P. 18–74.
45. *Simakov S.K.* Metastable Nanosized Diamond Formation from C-H-O Fluid System // *J. Mater. Res.* – 2010. – Vol. 25. – No. 12. – P. 2336–2340.
46. *Simakov S.K.* Redox state of eclogites and peridotites from sub-cratonic upper mantle and a connection with diamond genesis // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2006. – Vol. 151. No. 3/4. – P. 282–296.
47. *Simakov S.K.* Redox state of Earth's upper mantle peridotites under the ancient cratons and its connection with diamond genesis // *Geoch. Cosm. Acta.* – 1998. – Vol. 62. – No. 10. – P. 1811–1820.
48. *Sobolev N.V., Shatsky V.S.* Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks; a new environment for diamond formation // *Nature*. – 1990. – Vol. 343. – P. 742–746.
49. *Sokol A.G., Palyanova, G.A., Palyanov, Y.N., Tomilenko A.A., Melenevsky V.N.* Fluid regime and diamond formation in the reduced mantle: Experimental constraints // *Geoch. Cosm. Acta.* – 2009. – Vol. 73. – P. 5820–5834.
50. *Sommer A.P., Zhu D., Fecht H.-J.* Genesis on diamonds // *Crystal Growth and Design*. – 2008. – Vol. 8. – No. 8. – P. 2628–2629.
51. *Szymanski A., Abgarowicz E., Bakon A., Niedbalska A., Salacinski R., Sentek J.* Diamond formed at low pressures and temperatures through liquid-phase hydrothermal synthesis // *Diam. Relat. Mater.* – 1995. – Vol. 4. – P. 234–235.
52. *Tielens A.G.G.M., Seab C.G., Hollenbach D.J., McKee C.F.* Shock processing of interstellar dust: Diamonds in the sky // *Astroph. J.* – 1987. – Vol. 319. – P. L109–L113.
53. *Wehley P.A., Tester J.W.* Fundamental Kinetics of Methanol Oxidation in Supercritical Water // *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.* – 1989. – Vol. 406. – P. 259–275.
54. *Xing-Zhong Zhao, Rustum R., Kuruvilla A.C., Badzian A.* Hydrothermal growth of diamond in metal–C–H<sub>2</sub>O systems // *Nature*. – 1996. – Vol. 385. – P. 513–515.