

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/297472997>

Etching of diamond crystals in a dry silicate melt at high P–T parameters

Article in *Geochemistry International* · March 2001

CITATIONS

9

READS

11

5 authors, including:



Valery Sonin

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy

94 PUBLICATIONS 441 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Egor Zhimulev

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy

71 PUBLICATIONS 323 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



A. A. Tomilenko

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy

137 PUBLICATIONS 1,157 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



EEG prediction of musical performance abilities [View project](#)



Meteorites [View project](#)

Title: Etching of diamond crystals in a dry silicate melt at high P-T parameters
Authors: Sonin, VM; Zhimulev, EI; Fedorov, II; Tomilenko, AA; Chepurov, AI
Source: Geochemistry International Volume: 39 Issue: 3 Pages: 268-274
Published: MAR 2001

ТРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В “СУХОМ” СИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ ВЫСОКИХ P - T -ПАРАМЕТРАХ

© 2001 г. В. М. Сонин*, Е. И. Жимулев**, И. И. Федоров**,
А. А. Томиленко*, А. И. Чепуров**

*Институт минералогии и петрографии СО РАН
630090 Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3

**Конструкторско-технологический институт монокристаллов СО РАН
630058 Новосибирск, ул. Русская, 43

Поступила в редакцию 28.12.98 г.

Проведена серия экспериментов по травлению кристаллов алмаза октаэдрического габитуса в расплаве легкоплавкого щелочного базальта при 3.0 ГПа и 1300°C. Получены кристаллы, морфологически подобные природным. С помощью хроматографического анализа изучен флюидный режим в опытах. Выделены три типа морфогенеза алмазов в процессах травления, которые определяются флюидным режимом в системе. Установлено, что скорость травления кристаллов алмаза повышается с увеличением содержания H_2O .

Принципиальным вопросом морфогенеза природных алмазов является происхождение кривогранных кристаллов. Еще в прошлом веке Г. Розе и А. Задебек сформулировали гипотезу образования округлых форм алмаза в результате анти-скелетного роста [1]. Позднее А.Е. Ферсман и В. Гольдшмидт выдвинули альтернативное предположение об их происхождении вследствие растворения [2]. Только в 1985 г. появились экспериментальные данные о воспроизведении округлых кристаллов алмаза, аналогичных природным, при растворении в силикатном расплаве при высоких температуре и давлении [3]. В указанной работе высказано предположение об ответственности воды за появление дитригональных слоев растворения на октаэдрических кристаллах, что впоследствии было подтверждено [4] и доказано с помощью хроматографического изучения продуктов опытов [5]. Кроме того, в работе [3] установлено, что в “сухом” силикатном расплаве при высоких P - T -параметрах травление октаэдрических кристаллов алмаза происходит посредством тригональных слоев. В результате появляются поверхности тригонтриоктаэдра с штриховкой параллельной исходным октаэдрическим ребрам. Данный тип морфогенеза должен привести к появлению формы кристаллов, морфологически подобной так называемым ламинарным октаэдрам природного алмаза [3]. Последние имеют широкое распространение и считаются формами роста [6, 7].

В настоящей статье представлены результаты исследования по травлению кристаллов алмаза в “сухом” силикатном расплаве при высоких P - T -параметрах с целью конкретизации условий появления различных форм кристаллов алмаза.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводили на многопуансонном аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” при давлении 3.0 ГПа и температуре 1300°C. Травление кристаллов алмаза, как и в работах [3–5], производили в модельном силикатном расплаве, в качестве которого использовали легкоплавкий природный щелочной базальт состава: SiO_2 – 47.0 (мас. %); TiO_2 – 2.20; Al_2O_3 – 16.30; Fe_2O_3 – 3.89; FeO – 8.12; MnO – 0.15; CaO – 6.40; MgO – 4.55; Na_2O – 5.69; K_2O – 5.0; п.п.п. – 0.54; сумма – 99.82. Платиновые ампулы с кристаллами алмаза и порошком базальта перед опытами просушивали и герметизировали с помощью дуговой сварки. Эксперименты проведены с “сухими” составами в том смысле, что в ампулы не добавляли воду. Методика исследования детально изложена в монографии [8]. В каждый опыт помещали по одному кристаллу алмаза. Природные кристаллы, использовавшиеся в работе, происходят из кимберлитов Якутии. Синтетические алмазы выращены при параметрах термодинамической стабильности методом перекристаллизации в системе Fe–Ni–C по методике, изложенной в монографии [8].

Характеристика кристаллов алмаза. Кристалл № 1. Природный уплощенный по L_3 октаэдр с округлыми ребрами. Отчетливо проявлена сноповидная штриховка и “гранный шов” на псевдогранях {110}. На одной из октаэдрических граней присутствуют крупные (14.5–135 мкм) треугольные ямки в отрицательной ориентации относительно контуров грани (отрицательные тригоны). Кристалл бесцветный, прозрачный. Вес 13.50 мг.

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов ($P = 3.0$ ГПа, $T = 1300^\circ\text{C}$)

| Номер опыта | Номер кристалла | Исходный вес, мг | Вес базальта, мг | Режим сушки | Время опыта, мин | Конечный вес кристалла, мг | Потеря веса, мг | Потеря веса, % |
|-------------|-----------------|------------------|------------------|-------------|------------------|----------------------------|-----------------|----------------|
| 1 | 1 | 13.50 | 118.6 | — | 30 | 13.50 | 0 | 0 |
| 2 | 2 | 2.30 | 117.7 | 120°C–6 час | 34 | 2.29 | 0.01 | 0.43 |
| 3 | 3 | 1.87 | 151.4 | 120°C–6 час | 90 | 1.80 | 0.07 | 3.74 |
| 4 | 4 | 2.37 | 146.5 | 250°C–6 час | 60 | 2.34 | 0.03 | 1.26 |
| 5 | 5 | 6.56 | 159.2 | 250°C–6 час | 30 | 6.13 | 0.43 | 6.56 |

Кристалл № 2. Природный неравномерно развитый тонколаминарный октаэдр. Грани {111} сложены тригональными слоями. Бесцветный, прозрачный. Вес 2.30 мг.

Кристалл № 3. Синтетический вытянутый по L_2 октаэдр без второстепенных граней. Грани {111} плоские, гладкие. Цвет желтый. Прозрачный. Вес 1.84 мг.

Кристалл № 4. Синтетический уплощенный по L_3 октаэдр без второстепенных граней. Грани {111} плоские, гладкие. Цвет желтый. Прозрачный. Вес 2.37 мг.

Кристалл № 5. Синтетический уплощенный по L_3 октаэдр без второстепенных граней. Грани плоские, гладкие. В районе затравки присутствует небольшое футлярное включение и локальная трещина. Цвет желтый. Прозрачный. Вес 6.56 мг.

После опытов платиновые ампулы с образцами помещали в специальную установку, соединенную с хроматографической системой, в которой их нагревали до 150°C , затем пробивали ударником, и выделившиеся газы анализировали по методике [9, 10]. Содержание летучих компонентов в базальте определяли хроматографическим анализом газовой фазы, выделившейся при последовательном прокаливании (по 10 мин) навески в атмосфере гелия при температурах 200, 600, 800°C .

Молекулярный состав флюида в равновесии с алмазом при P – T -параметрах опытов рассчитывали для определенных после опытов значений $N/(O + N)$ путем минимизации свободной энергии системы по модели идеальной смеси реальных газов. Методика расчетов и литературные источники, из которых взяты использованные в расчетах термодинамические данные, приведены в работе [11].

После опытов кристаллы алмаза последовательно промывали в HF , HCl и окислительной смеси, состоящей из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 . Потери массы кристаллов определяли весовым способом с точностью ± 0.01 мг. Морфологию алмазов исследовали с помощью микроскопов МБС-10 и МБИ-15.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 1, 2.

Установлено, что скорость травления кристаллов алмаза в расплаве “сухого” базальта при 3.0 ГПа и 1300°C незначительная: $(1.6\text{--}5.8) \times 10^{-3}$ мг/мм² час в пересчете на плоскости октаэдра. Причем максимальное значение вероятно завышено, так как кристалл алмаза в опыте № 5 был расколот и реальная потеря веса должна быть меньше. По данным работы [5] скорость травления алмазов в водонасыщенном базальтовом расплаве на 1–1.5 порядка больше: $(3.4\text{--}13.7) \times 10^{-2}$ мг/мм² час. Полученные данные находятся в соответствии с величинами скорости травления мелких кристаллов фракции 0.4 ± 0.2 мм [8]. Вследствие минимальных потерь веса габитусная форма алмазов не изменилась. Изменения касаются только микроморфологии граней.

Микроморфология кристаллов алмаза после опытов. Кристалл № 1. На октаэдрических гранях появились мелкие (3–8 мкм) треугольные ямки травления в обратной ориентации относительно контуров граней, так называемые отрицательные тригоны (рис. 1). Образовавшиеся ямки в основном плоскодонные. Присутствуют тригоны с притупленными вершинами. Изменения микроморфологии прибрежных участков граней не зафиксировано.

Кристалл № 2. На гранях {111} появились обратноориентированные треугольные ямки травления размером 3–18 мкм.

Кристалл № 3. На гранях {111} образовались главным образом геометрически правильные шестиугольные ямки травления размером 13–160 мкм. На одной октаэдрической грани обнаружены обратноориентированные треугольные фигуры с притупленными вершинами. Вблизи ребер кристалла появились поверхности тригон-триоктаэдра с комбинационной штриховкой, параллельной исходным октаэдрическим ребрам (рис. 2).

Кристалл № 4. После опыта на октаэдрических гранях обнаружены прямоориентированные относительно их контуров треугольные ямки травления, так называемые положительные тригоны (рис. 3). Фигуры главным образом плоско-

Таблица 2. Результаты хроматографического анализа

| Номер опыта | Объект исследования | Навеска, мг | Т, °С газификации | Количество выделившихся газов, мг/кг | | | | | | | | | Отношение Н/(О + Н) |
|-------------|---------------------|-------------|-------------------|--------------------------------------|-----------------|------|-----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|---------------------|
| | | | | H ₂ O | CO ₂ | CO | CH ₄ | H ₂ | C ₂ H ₂ | C ₃ H _n | O ₂ | N ₂ | |
| 1 | Базальт | 110 | 200 + 600 | 3080 | 5440 | 220 | 20 | 60 | 10 | 0 | 0 | 110 | 0.489 |
| | | | 800 | 430 | 4200 | 1000 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 90 | 0.187 |
| | | | Сумма | 3510 | 9640 | 1220 | 20 | 70 | 10 | 0 | 0 | 200 | 0.408 |
| 2 | Базальт | 80 | 200 + 600 | 4900 | 2430 | 80 | 11 | 70 | 7 | 4 | 0 | 40 | 0.616 |
| | | | 800 | 420 | 6400 | 860 | 2 | 30 | 1 | 0.4 | 0 | 40 | 0.183 |
| | | | Сумма | 5320 | 8830 | 940 | 13 | 100 | 8 | 4.4 | 0 | 80 | 0.488 |
| 3 | Базальт | 114.8 | 200 + 600 | 4230 | 2710 | 110 | 10 | 70 | 10 | 0 | 0 | 20 | 0.600 |
| | | | 800 | 900 | 8600 | 990 | 1 | 10 | 0.9 | 0 | 0 | 50 | 0.188 |
| | | | Сумма | 5130 | 11310 | 1100 | 11 | 80 | 10.9 | 0 | 0 | 70 | 0.438 |
| 4 | Базальт | 130 | 200 + 600 | 1900 | 1006 | 20 | 2 | 20 | 2.4 | 0 | 0 | 30 | 0.604 |
| | | | 800 | 1200 | 8900 | 630 | 1 | 10 | 0.4 | 0 | 0 | 190 | 0.225 |
| | | | Сумма | 3100 | 9906 | 650 | 3 | 30 | 2.8 | 0 | 0 | 220 | 0.367 |
| 5 | Базальт | 130 | 200 + 600 | 2200 | 610 | 30 | 48 | 0 | 1.5 | 0.1 | 0 | 700 | 0.629 |
| | | | 800 | 2000 | 7900 | 700 | 0.7 | 50 | 0.2 | 0.1 | 0 | 100 | 0.354 |
| | | | Сумма | 4200 | 8510 | 730 | 48.7 | 50 | 1.7 | 0.2 | 0 | 800 | 0.450 |

донные, реже пирамидальные, размером от порядка 3–6 мкм до относительно крупных 50–60 мкм. В прибрежных участках граней незначительно развиты поверхности тригон-триоктаэдра с комбинационной штриховкой, перпендикулярной исходным октаэдрическим ребрам.

Кристалл № 5. На гранях {111} появились плоскостные положительные тригоны различного размера: 5–120 мкм. Как и на кристалле № 4 образовались поверхности тригон-триоктаэдра с комбинационной штриховкой, перпендикулярной исходным октаэдрическим ребрам (рис. 4).

Хроматография образцов. Результаты хроматографического анализа показывают, что основными компонентами флюида в ампулах с образцами являются H₂O и CO₂, но их количество близко к фоновым. Низкое газовыделение непосредственно из ампул связано, вероятно, с захватом основного объема летучей фазы силикатным расплавом при затвердевании. При нагревании силикатных стекол до 200°С количество выделившихся газов увеличилось незначительно. Но нагревание до 600°С существенно усилило газовыделение. Тем не менее основными компонентами остались H₂O

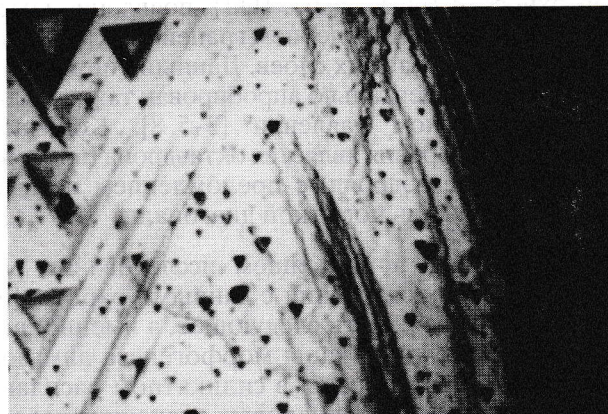


Рис. 1. Отрицательные тригоны на октаэдрической грани. Кристалл № 1. Увел. 220.

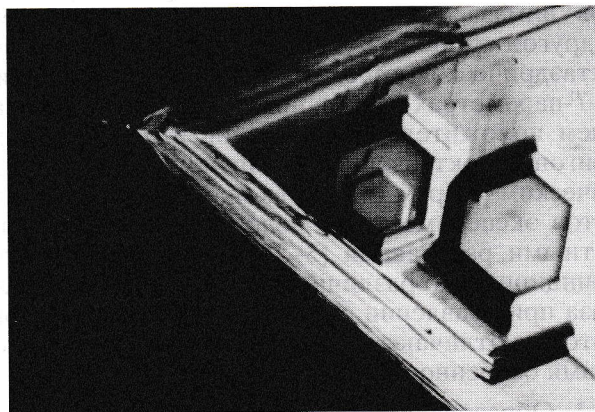


Рис. 2. Шестиугольные ямки травления на грани {111} и поверхности {hhl} с штриховкой, параллельной исходным октаэдрическим ребрам. Кристалл № 3. Увел. 220.

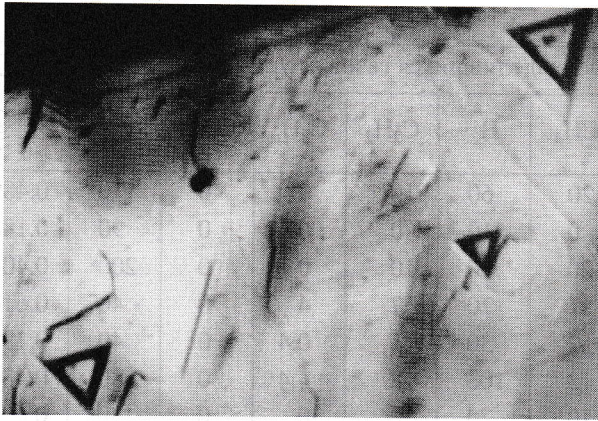


Рис. 3. Положительные тригоны на октаэдрической грани. Кристалл № 4. Увел. 220.

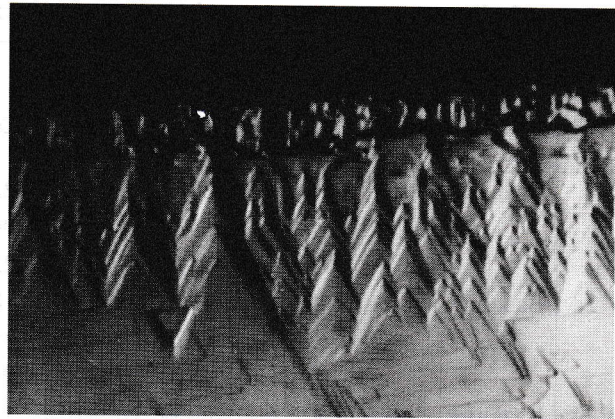


Рис. 4. Поверхность {hhl} с комбинационной штриховкой, перпендикулярной исходным октаэдрическим ребрам. Кристалл № 5. Увел. 220.

и CO_2 , в значительно меньших количествах присутствовали CO , N_2 , H_2 , CH_4 и другие углеводороды (табл. 2). Отношение $\text{H}/(\text{O} + \text{H})$ в газовой фазе, выделившейся при нагревании до 600°C для четырех образцов находится в узких пределах (0.60–0.63), что незначительно меньше определенного в опытах с водонасыщенным базальтовым расплавом (0.64–0.66) [5]. Только образец из опыта № 1 показал более низкое значение $\text{H}/(\text{O} + \text{H}) - 0.49$.

Нагревание образцов до 800°C увеличило доли CO_2 и CO , что можно связать с разложением карбонат-иона, накапливавшегося в расплаве в течение опытов [5]. Поэтому суммарные значения $\text{H}/(\text{O} + \text{H})$ уменьшились относительно состава газовой фазы, выделившейся до 600°C включительно (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подтверждены данные работы [3] о возможности травления октаэдрических граней кристаллов алмаза посредством тригональных слоев. С другой стороны, установлено, что травление октаэдрических кристаллов алмаза при высоких P - T -параметрах может происходить с образованием положительных тригонов и поверхностей тригон-триоктаэдра с перпендикулярной октаэдрическим ребрам штриховкой. С учетом результатов экспериментов с водосодержащими силикатными расплавами [3–5] прослеживается три принципиально различных типа морфогенеза алмаза при травлении октаэдрических кристаллов, которые отличаются следующими морфологическими особенностями.

1. Образование прямоориентированных треугольных ямок травления и поверхностей {hhl} с параллельной штриховкой, идущей перпендикулярно исходным октаэдрическим ребрам. Данный тип многократно воспроизведен при окисле-

нии алмазов в условиях низкого давления, в том числе в силикатных расплавах в контакте с воздушной атмосферой [12–14]. Конечной формой растворения является кривогранный тригон-триоктаэдр (или ромбододекаэдр с преломлением псевдограницы {110} вдоль длинной диагонали).

2. Образование обратноориентированных треугольных или шестиугольных ямок травления и поверхностей {hhl} с параллельной исходным октаэдрическим ребрам штриховкой. Данный тип экспериментально апробирован только при высоком давлении [3, 8], но конечная форма растворения не получена. Как и в предыдущем случае ею может быть кривогранный тригон-триоктаэдр. Отличие заключается в травлении посредством тригональных слоев, поэтому частично растворенные индивиды морфологически подобны ламинарным октаэдрам.

3. Образование обратноориентированных треугольных или шестиугольных ямок травления и поверхностей {hhl}, {hk0}, {hkl}, появление которых обусловлено травлением граней {111} посредством дитригональных слоев. Данный тип морфогенеза экспериментально апробирован также только при высоком давлении [3–5, 8]. Конечной формой растворения является октаэдроид (возможно, ромбододекаэдроид) с преломлением псевдограницы {110} вдоль короткой диагонали.

Полученные в настоящем исследовании результаты в сопоставлении с данными работы [5] позволяют утверждать следующее, а именно: все три вышеуказанные типы морфогенеза алмазов могут быть реализованы в силикатном расплаве одного состава при одинаковых значениях давления и температуры. То есть, существует еще один параметр, значение которого необходимо учитывать. Вероятно, этим параметром является флюидный режим, зависящий, в свою очередь, от

Таблица 3. Рассчитанные молекулярные составы флюида C–O–H в равновесии с алмазом при 3.0 ГПа и 1300°C

| Компоненты, мол. % | H/(O + H) = 0.489 | H/(O + H) = 0.616 | H/(O + H) = 0.600 | H/(O + H) = 0.604 | H/(O + H) = 0.629 |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| H ₂ O | 59 | 75.4 | 74 | 74.4 | 76.5 |
| CO ₂ | 34.8 | 15.3 | 18 | 16.9 | 13.4 |
| CO | 3.51 | 2.36 | 2.5 | 2.49 | 2.22 |
| CH ₄ | 1.15 | 4.67 | 3.73 | 4.06 | 5.40 |
| H ₂ | 1.14 | 2.18 | 2.00 | 2.04 | 2.37 |
| C ₂ H ₂ | 4E-06 | 9E-06 | 8E-06 | 8E-06 | 9E-06 |
| C ₂ H ₄ | 1E-03 | 4E-03 | 3E-03 | 3E-03 | 5E-03 |
| C ₂ H ₆ | 3E-03 | 3E-02 | 2E-02 | 2E-02 | 3E-02 |
| C ₃ H ₈ | 2E-06 | 2E-05 | 2E-05 | 2E-05 | 4E-05 |
| C ₄ H ₁₀ | 3E-06 | 4E-05 | 3E-05 | 3E-05 | 6E-05 |
| O ₂ | 3E-12 | 12E-13 | 15E-13 | 13E-13 | 11E-12 |
| lg f _{O₂} | -7.22 | -7.56 | -7.49 | -7.51 | -7.61 |

окислительно-восстановительного потенциала в системе.

В табл. 3 приведены рассчитанные для *P–T*-параметров опытов равновесные молекулярные составы флюида C–O–H с алмазом для значений H/(O + H), полученным из данных хроматографического анализа силикатных образцов, прокаленных до 600°C включительно (табл. 2). Величины lg f_{O₂} находятся в интервале от -7.49 до -7.61 (за исключением опыта № 1 с lg f_{O₂} = -7.22). Эти значения близки к фугитивности кислорода в опытах по травлению алмаза в водонасыщенном базальтовом расплаве (-lg f_{O₂} = 7.66–7.76) [5]. Принимая во внимание данные работы [15], в которой обнаружена зависимость ориентировки треугольных ямок травления от фугитивности кислорода в системе, мы считаем, что узкий диапазон lg f_{O₂} в наших опытах не соответствует разнообразию морфологических особенностей протравленных кристаллов. Можно предположить, что в условиях высокой температуры в герметизированных платиновых ампулах, то есть без дополнительного притока вероятных реагентов H₂O и CO₂, достаточно быстро наступает равновесие. Более низкие значения lg f_{O₂} в опытах с водонасыщенным силикатным расплавом объясняются смещением равновесия CCO в системе C–H–O при увеличении содержания H₂O [16]. Прямым следствием наступления равновесия является поверхностная графитизация алмаза, обнаруженная нами в экспериментах по травлению алмаза в присутствии силикатного расплава при высоких *P–T*-параметрах [17, 18]. При поверхностной графитизации на кристаллах алмаза появляются специфические коррозионные скульптуры. Сохранение геомет-

рически правильных фигур травления на гранях кристаллов в опытах настоящей серии с “сухим” базальтовым расплавом (табл. 1) свидетельствует о том, что равновесие не было достигнуто или его наступление еще не проявилось на морфологии алмазов вследствие ограниченного времени экспериментов.

Различие в скоростях травления алмазов в “сухом” и водонасыщенном расплавах, как и в морфологии кристаллов, может определяться общим количеством флюида. Но по хроматографическим данным такой зависимости не прослеживается.

Рассчитанные величины отношения C/(C + O + H), определяющего “растворимость” углерода в флюиде, для серии опытов с “сухим” базальтом находятся в узких пределах 0.186–0.219. Связи морфологии кристаллов с данным отношением не установлено (табл. 4). С другой стороны, значения C/(C + O + H) выше, чем в экспериментах с водонасыщенным расплавом (0.084–0.151). Это является следствием добавления воды к базальтовому порошку. В результате имеет место повышение скоростей травления и увеличиваются потери веса алмазов.

Отношения H/(O + H), C/(C + O + H) характеризуют равновесный состав флюида и в рассматриваемом случае малоинформативны. В равновесных условиях флюид не взаимодействует с алмазом. При *P–T*-параметрах термодинамической стабильности графита возможна только графитизация алмаза. Поэтому состав равновесного флюида не коррелируется с морфологией протравленных кристаллов. Вероятно, морфологические различия кристаллов обусловлены исходным составом летучих, поэтому должны зависеть от соотношения реагентов и продуктов в процессе окисления алмаза. Подобный подход был пред-

Таблица 4. Отношения компонентов в газовой фазе, выделившейся из базальтового стекла

| Номер опыта | C/(C + O + H) | CO/CO ₂ | H ₂ O/(CO + CO ₂) | H ₂ O/H ₂ |
|---|---------------|--------------------|--|---------------------------------|
| 1 | 0.219 | 0.126 | 0.323 | 50.143 |
| 2 | 0.186 | 0.106 | 0.544 | 53.2 |
| 3 | 0.203 | 0.097 | 0.413 | 64.125 |
| 4 | 0.218 | 0.066 | 0.294 | 103.33 |
| 5 | 0.197 | 0.086 | 0.454 | 84.0 |
| Опыты с водонасыщенным базальтом по [5] | C/(C + O + H) | CO/CO ₂ | H ₂ O/(CO + CO ₂) | H ₂ O/H ₂ |
| 1 | 0.120 | 0.034 | 1.312 | 516.692 |
| 3 | 0.084 | 0.038 | 2.327 | 711.684 |
| 4 | 0.151 | 0.055 | 0.86 | 244.423 |

ложен в работе [19], в которой установлено, что травление алмазов в присутствии кимберлита начинается еще до плавления силикатных образцов.

При рассмотрении относительных количеств компонентов, определенных хроматографическим анализом, устанавливаются определенные тенденции (табл. 4). Учитывали суммарное количество газов, выделившихся в результате последовательного отжига силикатных образцов. При сравнении серий опытов с "сухим" и водонасыщенным расплавами проявляется отличие в отношении H₂O/(CO₂ + CO): 0.294–0.544 в первом и 0.86–2.327 во втором случаях. То есть, послонное травление октаэдрических кристаллов алмаза посредством дитригональных слоев имеет место при более высоких значениях указанного соотношения. Разные величины для данных серий экспериментов наблюдаются и в отношении H₂O/H₂. Но отношение H₂O/(CO₂ + CO) не является определяющим для процесса конверсии тригонов на гранях {111}. В серии экспериментов с "сухим" базальтовым расплавом отрицательные тригоны появились в опытах с CO/CO₂ = 0.106–0.126, а положительные тригоны с CO/CO₂ = 0.066–0.086. Собственно конверсия тригонов (образование шестиугольных ямок травления) происходит при соотношении CO/CO₂ близком к 0.1. Следует отметить, что в присутствии водонасыщенного силикатного расплава на октаэдрических гранях имели место отрицательные тригоны, несмотря на низкие величины CO/CO₂ = 0.034–0.055. Вероятно, при уменьшении содержания воды увеличивается значение CO₂ как потенциального окислителя алмаза, следствием чего является появление отрицательных тригонов.

Суммируя вышеизложенное, считаем необходимым подчеркнуть, что приведенные отношения компонентов флюида следует рассматривать только как определенную тенденцию, поскольку эксперименты проведены в закрытой системе, стремящейся к равновесию. В данных условиях

исходное и конечное содержания компонентов будут различаться. Поэтому для решения затронутых вопросов определяющее значение имеет исходный состав флюида.

Обратноориентированные треугольные ямки травления на гранях {111} образовывались, если порошок базальта предварительно не сушили или сушили при 120°C. А прямоориентированные тригоны проявились после отжига при 250°C (табл. 1). Напомним, что для исследования использовали природное стекло базальта с естественным содержанием летучих. Поэтому проведен хроматографический анализ базальтового порошка, обработанного в вышеуказанных режимах. Анализ проведен при 1100°C, выше температуры плавления, для полного отделения летучих. Установлено, что с увеличением температуры просушивания уменьшается относительные количества H₂O и CO по отношению к CO₂ (табл. 5).

Таким образом, высокое содержание воды в исходном флюиде приводит к травлению октаэдрических граней кристаллов алмаза посредством дитригональных слоев и обратноориентированных треугольных ямок травления. При уменьшении ее содержания падает скорость процесса, что приводит к появлению тригональных слоев травления, но ориентация тригонов относительно контуров граней {111} сохраняется. Влияние диоксида углерода заключается в уменьшении роли тангенциального и увеличении значения избирательного травления. Кроме того, содержание CO₂ в системе определяет ориентацию тригонов. Поэтому можно сделать вывод, что морфология кристаллов алмаза при травлении в силикатном расплаве при высоких *P-T*-параметрах, по-видимому, определяется кинетикой процесса окисления.

Экспериментальные исследования по окислению алмаза в газовой атмосфере при низком общем давлении также свидетельствуют, что морфологические особенности кристаллов зависят не только от температуры, но и от состава систе-

Таблица 5. Результаты хроматографического анализа порошка базальта, использовавшегося в экспериментах

| Образец | Навеска, мг | Т, °С | Количество выделившихся газов, мг/кг | | | | | | CO/CO ₂ | CO ₂ /H ₂ O |
|--------------------|-------------|-------|--------------------------------------|------------------|----------------|----------------|-----------------|------|--------------------|-----------------------------------|
| | | | CO ₂ | H ₂ O | H ₂ | N ₂ | CH ₄ | CO | | |
| Не просушен | 50 | 1100 | 5900 | 3900 | 40 | 0 | 6 | 1200 | 0.203 | 1.513 |
| Просушен при 120°С | 50 | 1100 | 7900 | 1700 | 50 | 0 | 4 | 1500 | 0.19 | 4.647 |
| Просушен при 250°С | 50 | 1100 | 9200 | 640 | 0 | 0 | 0 | 670 | 0.073 | 14.375 |

мы. В работе [20] алмазы подвергали термообработке в присутствии различных газовых смесей в закрытой системе. Давление компонентов соответствовало парциальному давлению этих газов в воздухе. Установлено, что в смесях $4\text{чN}_2 + 1\text{чO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $4\text{чAr} + 1\text{чO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и во влажном кислороде до 1000°C на гранях $\{111\}$ формировались положительные, при более высокой температуре – отрицательные тригоны. Но при окислении алмазов в смеси кислорода и водяного пара (2.7 об. %) в проточных условиях не обнаружена конверсия ямок травления [21]. К. Фаал считает, что при окислении алмаза в закрытой системе появляется диоксид углерода, изменяющий состав смеси. В атмосфере $\text{CO}_2 + 1\%\text{O}_2 + 0.1\%\text{H}_2\text{O}$ переогранение тригонов происходит выше 950°C [21].

Полученные результаты имеют большое значение для интерпретации морфологического разнообразия природных алмазов кимберлитового происхождения. При попадании кристаллов в реакционно-способный флюидизированный кимберлитовый расплав становится неизбежной их резорбция, особенно в P – T -области термодинамической стабильности графита. Незначительное проявление поверхностной графитизации на природных алмазах [18] свидетельствует о том, что на этапе их выноса система кимберлитовый расплав–флюид не достигала равновесия, возможно вследствие высокой скорости подъема магмы. Но, тем не менее, исходя из полученных результатов, мы считаем, что имеется возможность конкретизации процессов, влиявших на морфологию алмазов. Поэтому при травлении кристаллов алмаза на первый план выходят морфолого-кинетические исследования.

Округлые кристаллы алмаза широко распространены в природе. В соответствии с полученными данными можно сделать заключение и о больших масштабах проявления природного растворения алмазов. Следовательно, алмазоносность кимберлитов (лампроитов) зависит не только от глубины их генерации, но и от условий выноса на поверхность. В этом заключается сущность проблемы и, соответственно, дискуссии о происхождении округлых алмазов.

Природные кристаллы алмаза, образующиеся по первому из выделенных нами типу морфогенеза, однозначно относят к продуктам растворения. Это связано, главным образом, с тем, что подобные индивиды неоднократно воспроизведены при искусственном травлении [22]. Вековая дискуссия касается вопроса происхождения кристаллов, образующихся в соответствии с третьим типом морфогенеза. Сторонники ростовой гипотезы основываются исключительно на теоретических (геометрических) моделях, а главным доказательством считают наличие слоев на гранях, причем они допускают возможность роста кристаллов посредством дитригональных слоев [7, 23, 24]. Сторонники гипотезы растворения основывались на аналогии с растворением других минералов [6, 25, 26]. Экспериментальное получение этих форм кристаллов – прямое доказательство гипотезы растворения.

Принципиальным отличием между вторым и третьим типами морфогенеза является конфигурация слоев травления: тригональная или дитригональная. Поэтому при послойном травлении в приреберных участках октаэдрических граней возникают либо (строго) параллельная, либо сноповидная штриховки. Но это крайние случаи. Между ними нет четких границ, возможны переходные варианты штриховок: параллельно – шестоватая, занозистая и т.д.

В рамках настоящей статьи “очерчены” условия появления морфологических различий образующихся в результате травления форм кристаллов алмаза. В дальнейшем необходимо проведение детальных исследований с целью получения конечных форм растворения, что должно привести к выработке критериев отличия скульптур роста и растворения для сравнения с морфологическими особенностями природных кристаллов.

Авторы благодарят рецензента за высказанные замечания и пожелания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта – 97-05-65287).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rose G., Sadebeck A.* Uber die Kristallisation des Diamanten // Abhandl. d. Konig. Akad. Wiss. Berlin. 1876–1877. S. 85–148.
2. *Fersman A.E., Goldschmidt V.* Der Diamand. Heidelberg, 1911. 347 s.
3. *Ченуров А.И., Хохряков А.Ф., Сонин В.М. и др.* О формах растворения кристаллов алмаза в силикатных расплавах при высоком давлении // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 1. С. 212–216.
4. *Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н.* Морфология кристаллов алмаза, растворенных в водосодержащих силикатных расплавах // Минерал. журнал. 1990. № 1. С. 14–23.
5. *Сонин В.М., Жимулев Е.И., Федоров И.И., Осоргин Н.Ю.* Травление кристаллов алмаза в силикатном расплаве в присутствии существенно водного флюида при высоких *P–T*-параметрах // Геохимия. 1997. № 4. С. 451–455.
6. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 264 с.
7. *Бартошинский З.В., Квасница В.Н.* Кристалло-морфология алмаза из кимберлитов. Киев: Наук. думка, 1991. 172 с.
8. *Ченуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М.* Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. 196 с.
9. *Осоргин Н.Ю.* Хроматографический анализ газовой фазы в минералах (методика, аппаратура, метрология). Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1990. 32 с.
10. *Осоргин Н.Ю., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г.* Изучение химического и молекулярного состава флюида системы *C–O–H* в экспериментах при *P–T*-параметрах синтеза алмаза // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. 11. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1995. С. 74–80.
11. *Федоров И.И., Ченуров А.И., Осоргин Н.Ю. и др.* Моделирование компонентного состава флюида *C–O–H* в равновесии с графитом и алмазом при высоких температурах и давлениях // Геология и геофизика. 1992. Т. 33. № 4. С. 72–79.
12. *Кухаренко А.А., Тумова В.М.* Новые данные по растворению кристаллов алмаза // Уч. Зап. ЛГУ. Сер. геол. наук. 1957. № 215. Вып. 8. С. 108–134.
13. *Тумова В.М.* Новые данные по растворению алмаза // ЗВМО. 1962. Т. 91. Вып. 3. С. 334–337.
14. *Нардов В.В.* Фотограммы кристаллов алмаза, протравленных в расплаве кимберлита // ЗВМО. 1958. Т. 87. Вып. 5. С. 612–614.
15. *Yamaoka S., Kanda H., Setaka N.* Etching of diamond octahedrons at high temperatures and pressure with controlled oxygen partial pressure // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. № 2. P. 332–336.
16. *Кадик А.А., Луканин О.А.* Дегазация верхней мантии при плавлении. М.: Наука, 1986. 97 с.
17. *Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Федоров И.И., Ченуров А.И.* К вопросу об образовании коррозионных фигур на кристаллах алмаза // Геология и геофизика. 1994. № 6. С. 67–72.
18. *Сонин В.М., Жимулев Е.И., Афанасьев В.П.* Влияние поверхностной графитизации на морфологию кристаллов алмаза // Отечественная геология. 1997. № 10. С. 33–37.
19. *Harris J.W., Vance E.R.* Studies of the reaction between diamond and heated kimberlite // Contribs. Mineral. and Petrol. 1974. V. 47. № 4. P. 237–244.
20. *Evans T., Sauter D.Y.* Etching of diamond surfaces with gases // Phil. Mag. 1961. V. 6. № 63. P. 429–440.
21. *Phaal C.* Surface studies of diamond // Industr. Diamond Rev. 1965. V. 25. № 301. P. 591–595.
22. *Квасница В.Н.* Мелкие алмазы. Киев: Наук. думка, 1985. 214 с.
23. *Аниелес О.М.* О природе округлых форм алмаза // Уч. зап. ЛГУ. Сер. геол. наук. 1954. № 178. Вып. 4. С. 36–92.
24. *Гневушев М.А., Бартошинский З.В.* К морфологии якутских алмазов // Материалы по геологии полезных ископаемых Якутии. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 74–92.
25. *Шафрановский И.И.* Кристаллография округлых алмазов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1948. 132 с.
26. *Кухаренко А.А.* Об округлых кристаллах алмаза // Уч. зап. ЛГУ. Сер. геол. наук. 1954. № 178. Вып. 4. С. 96–136.