

УДК 553.21

## ОБРАЗОВАНИЕ ЧАОИТА ПРИ НИЗКИХ РТ-ПАРАМЕТРАХ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮИДА

© 2004 г. С. К. Симаков, А. Е. Калмыков, Л. М. Сорокин, М. П. Новиков, И. А. Дроздова, М. А. Яговкина, Е. А. Гребенщикова

Представлено академиком А.А. Маракушевым 16.04.2004 г.

Поступило 17.05.2004 г.

В настоящее время среди известных кристаллических фаз углерода чаоит является одним из менее изученных минералов. Рентгенометрическая идентичность чаоита с известными формами карбина, его физико-химические и механические свойства дают основания полагать, что он является одной из кристаллических форм углерода семейства карбино-алмазов [2]. Первое сообщение о находке чаоита в ассоциации с графитом в ударном кратере Рис было опубликовано в [5], аналогичная фаза углерода была обнаружена в алмазографитовых сростках метеорита Урей [1]. Позже чаоит был синтезирован при высоких температурах путем прямого нагрева в вакууме [6] и при высоких динамических давлениях из высококристаллического графита [3]. Из приведенных данных, казалось бы, следует очевидный вывод, что чаоит, являясь высокотемпературной фазой, в природе может встречаться лишь в условиях сверхвысоких температур, соответствующих метеоритным структурам или нижней мантии. Однако с этим не совсем согласуется присутствие примесей карбина (высокотемпературной фазы углерода, родственной чаоиту) в образцах природных графитов [7].

Нами изучался процесс образования свободного углерода из углеродсодержащих газов при температуре 500°C и общем давлении 1000 атм. Источником углеродсодержащих газов служил спирт, в опыты также добавлялись органические азотсодержащие вещества. Эксперименты проводили в титановых автоклавах из сплава ВТ-8 в Институте экспериментальной минералогии РАН. В качестве кислород-

ного буфера использовалось металлическое железо. Длительность опытов составляла 5–7 суток. Продукты синтеза были обработаны в концентрированной HCl для удаления возможных металлических фаз и оксидов железа, а затем изучены методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D/max-RC (Rigaku, Japan). Данные по отражениям получены с использованием  $CuK_{\alpha}$ -источника, съемка велась в диапазоне углов  $2\theta = 0^{\circ}–100^{\circ}$  при шаге  $0.01^{\circ}$  со скоростью 1 град/мин. Этим методом в продуктах синтеза был диагностирован нанографит. После этого продукты синтеза были обработаны в концентрированной  $HClO_4$  для удаления присутствующего в них графита. Оставшийся после промывки порошок был погружен в раствор коллодия в амилацетате и затем нанесен на поверхность воды. Образовавшаяся пленка была перенесена на сеточку для электронно-микроскопического исследования.

Образцы исследовались с помощью электронного микроскопа ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 100 кВ. В несущей пленке регулярно встречались частицы с гексагональной огранкой (рис. 1). Полученные от них микроэлектроннограммы обладают поворотной осью симметрии шестого порядка (рис. 2), которые могут образовываться только от частиц с гексагональной или кубичес-

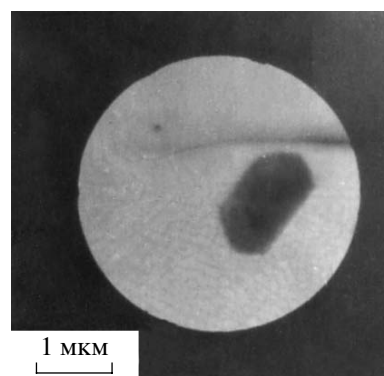
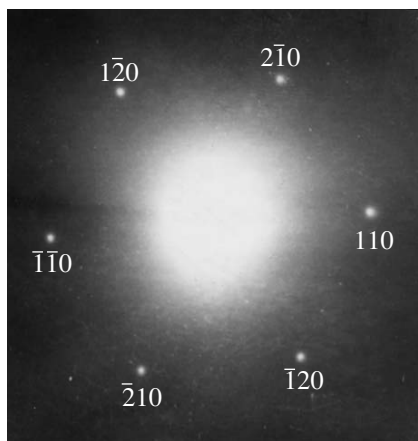


Рис. 1. Частица чаоита.

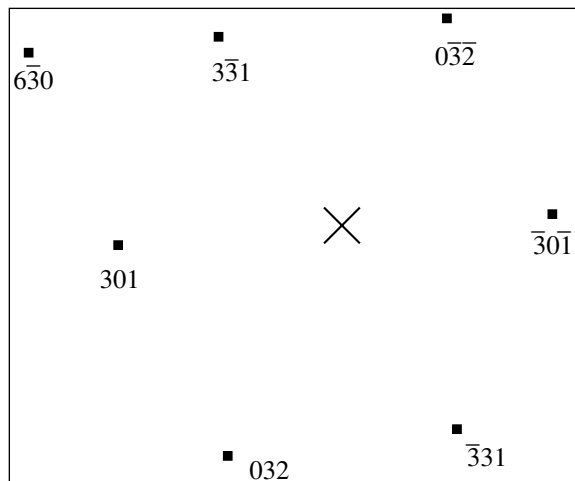
Санкт-Петербургский государственный университет

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской Академии наук, Санкт-Петербург  
Институт экспериментальной минералогии  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.

Институт химии силикатов  
Российской Академии наук, Санкт-Петербург



**Рис. 2.** Микроэлектронграмма с частицы графита. Измеренное межплоскостное расстояние  $d_{110} = 4.48 \text{ \AA}$ , табличное значение ASTM:  $d_{110} = 4.47 \text{ \AA}$ .



**Рис. 3.** Микроэлектронграмма от той же частицы, что и на рис. 2, но после ее наклона на  $20^\circ$ . Ухудшение качества микроэлектронграммы по сравнению с рис. 2 связано с увеличением эффективной толщины образца в результате его наклона.

кой решеткой. Определенные по рис. 2 межплоскостные расстояния в пределах ошибки совпадают с таковыми для графита, имеющего гексагональную структуру ( $a = 8.948 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.078 \text{ \AA}$ , данные ASTM, карточка 22-1069). Ни одна из известных кубических фаз углерода не имеет таких межплоскостных расстояний. Чтобы убедиться,

**Таблица 1.** Сравнение межплоскостных расстояний, измеренных по микроэлектронграмме на рис. 3, с данными графита, приведенными в ASTM (карточка 22-1069)

$hkl$	Графит (ASTM), $\text{\AA}$	$d_{\text{exp}}$ , $\text{\AA}$
301	2.55	2.58
$\bar{3}\bar{3}1$	2.55	2.54
032	2.425*	2.4
$\bar{6}\bar{3}0$	1.49*	1.51

Примечание. Звездочкой отмечены межплоскостные расстояния, рассчитанные по параметрам решетки графита:  $a = 8.948 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.078 \text{ \AA}$ .

**Таблица 2.** Сравнение углов между отражающими плоскостями, измеренных по микроэлектронграмме на рис. 3, и соответствующих углов, рассчитанных по индексам отражений, зафиксированных на электронограмме

Плоскости		Расч. градусы	Эксп. градусы
$H_1k_1l_1$	$H_2k_2l_2$		
301	$\bar{3}\bar{3}1$	63	64
$\bar{3}\bar{3}1$	$\bar{6}\bar{3}0$	32	33
301	032	58	59
301	$\bar{3}\bar{3}1$	116	116

что наблюдаемые частицы являются кристаллической формой графита, был осуществлен наклон образца на  $20^\circ$ . Полученную микроэлектронграмму (рис. 3) в предположении, что частицы имеют кубическую структуру, проиндексировать не удается. С другой стороны, те зарегистрированные рефлексы, которые укладываются в правильную решетку (см. табл. 1 и 2), соответствуют рефлексам, которые следует ожидать при отражении от плоскостей с осью зоны (123). Рефлексы, не укладывающиеся в правильную сетку, по-видимому, обусловлены какой-то другой кристаллической частицей, которая до наклона образца была в неотражающем положении. Наличие отражений на рис. 3, отсутствующих в таблице ASTM, можно объяснить вторичной дифракцией электронов.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что графит может образовываться из углеродсодержащего флюида в условиях низких температур и давлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вдовыкин Г.П. // Геохимия. 1969. № 9. С. 1145–1148.
2. Мельниченко В.М., Никулин Ю.Н., Сладков А.М. // ДАН. 1982. Т. 267. № 5. С. 1150–1154.
3. Соболев В.В., Дидык Р.П., Слободской В.Я. и др. Режущий инструмент. Алмазы. М.: НИИМаш, 1984. В. 1. С. 5–6.
4. Соболев В.В., Слободской В.Я., Селюков С.Н., Удоев А.А. // Зап. ВМО. 1986. Ч. 115. В. 2. С. 218–221.
5. Goresy A., Donney G. // Science. 1968. V. 161. № 3839. P. 363–366.
6. Whittaker A.G., Hills W. Pat. USA. 1970. № 3733394.
7. Whittaker A.G. // Carbon. 1979. V. 17. № 1. P. 21–24.