

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/295806693>

Some chemical properties of the medium from which natural diamonds crystallize

Article · July 1988

CITATIONS

0

READS

2

3 authors, including:



Sergei K. Simakov

LLC "Adamant" Skolkovo

81 PUBLICATIONS 269 CITATIONS

SEE PROFILE

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



nanodiamonds [View project](#)

Г.К. БЛИНОВА, Г.А. ГУРКИНА, С.К. СИМАКОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА СРЕДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

(Представлено академиком В.И. Смирновым 9 II 1987)

На основе термодинамических расчетов в работе [1] предложен механизм образования природных алмазов в результате разложения метана при участии в этой реакции азота. Данные по газовой-жидким включениям и структурным примесям в алмазах из различных месторождений позволяют отчасти воссоздать химический состав глубинных флюидов, выявить количественные соотношения газовых компонентов в среде кристаллизации и, таким образом, оценить возможность реализации этого механизма в природных условиях.

В работах [2–4] детально исследован состав газовой-жидких включений в алмазах из различных регионов, которые в основном представлены H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , H_2O , N_2 . Исходя из проведенных расчетов [5], можно заключить, что из всех углеродсодержащих соединений основным источником алмазного вещества в верхней мантии – области термодинамической устойчивости алмазов, является метан. Это согласуется с данными [2–4]: метан содержится во всех разновидностях алмазов в подчиненном количестве, так как он почти полностью разлагается с выделением алмаза и водорода, а CO и CO_2 , которые трудно разложимы, составляют значительную часть включений.

Поскольку в составе включений одновременно присутствуют окисленные (CO_2 , H_2O) и восстановленные (CO , H_2 , N_2), то не исключено, что часть из них

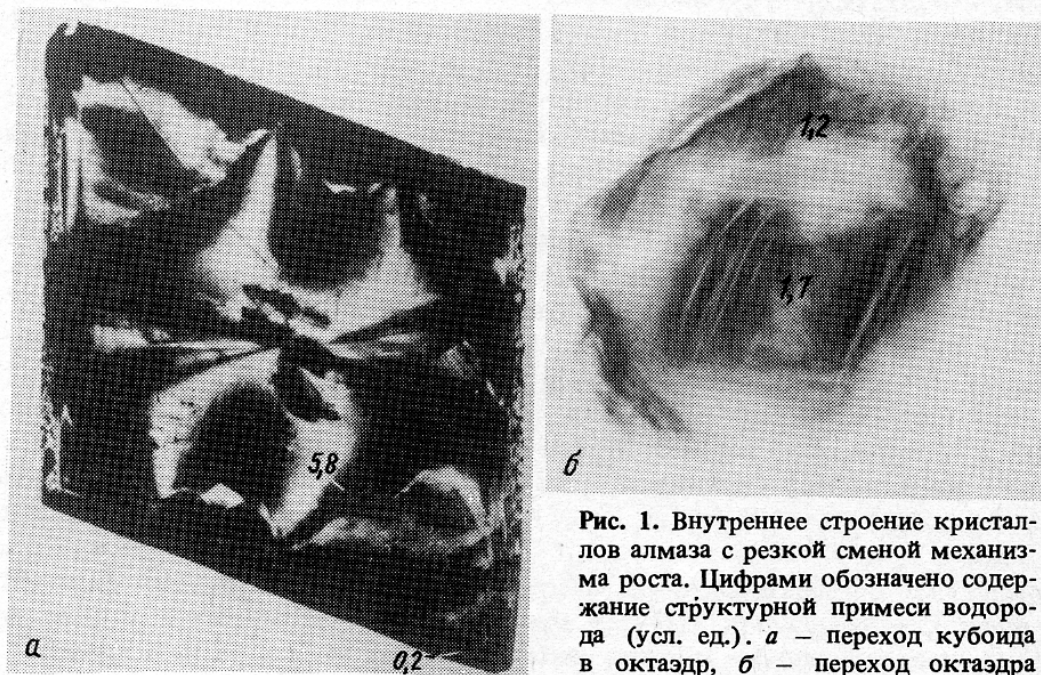


Рис. 1. Внутреннее строение кристаллов алмаза с резкой сменой механизма роста. Цифрами обозначено содержание структурной примеси водорода (усл. ед.). а – переход кубоида в октаэдр, б – переход октаэдра в куб

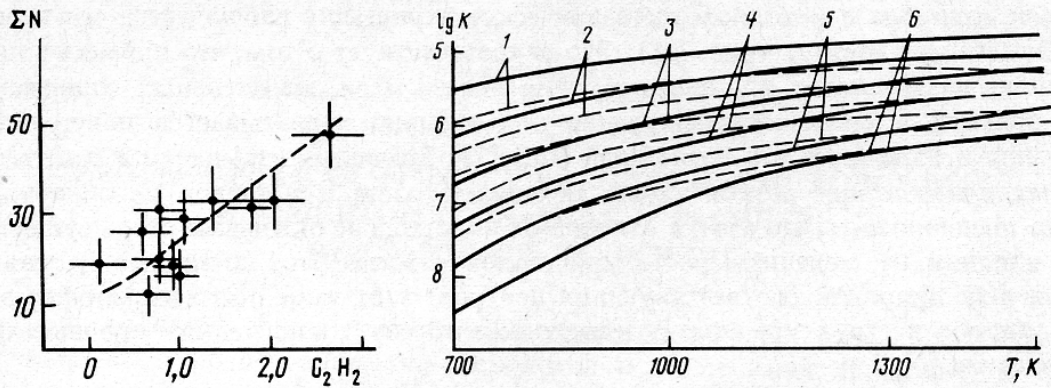


Рис. 2. Корреляция между средним суммарным содержанием (усл. ед.) структурно-связанного азота (ΣN) и водорода (C_2H_2) в выборках алмазов из различных месторождений

Рис. 3. Константы реакции $N_2 + 1,5CH_4 \rightleftharpoons 1,5C + 2NH_3$ в зависимости от температуры и давления: 1 – 1 атм, 2 – 10 кбар, 3 – 20 кбар, 4 – 30 кбар, 5 – 40 кбар, 6 – 50 кбар (данные для расчета взяты из [8]). Сплошная линия соответствует образованию графита, штриховая – алмаза

может иметь эпигенетическое происхождение. В то же время азот и водород представлены в алмазе не только в виде газовой-жидких включений, но и в структурно-связанной форме, что позволяет считать эти компоненты первичными, а следовательно, и наиболее информативными в генетическом плане.

Распределение структурных примесей азота в различных формах и водорода C_2H_2 -центров [6] в природных алмазах рассмотрено в настоящей работе более подробно. Концентрации структурно-связанного азота и водорода в исследуемых алмазах оценивались с помощью метода ИК-спектроскопии по интенсивности соответствующих полос поглощения [6], морфологические особенности кристаллов и их внутреннее строение изучались методом рентгеновской топографии.

Анализ полученных данных показал, что характерной особенностью алмазов октаэдрического габитуса, в которых преобладают послойно нарастающие грани (111), является повышенное содержание азота в форме В2 и практическое отсутствие в пределах чувствительности метода структурной примеси водорода.

Среди кристаллов кубического габитуса можно выделить два типа: с волокнистым строением – проявлением нормального механизма роста – и с секториальным строением с пирамидами роста граней типа $\langle hhl \rangle$, в образовании которых также преобладала нормальная компонента роста. В алмазах кубического габитуса обоих типов отмечается повышенное содержание примеси водорода, а азот в форме В2 не зафиксирован. По мере перехода от октаэдрических алмазов с преимущественно тангенциальным механизмом роста к алмазам кубического габитуса, в процессе роста которых доминирует нормальная составляющая, содержание водородных центров увеличивается, а азотных В2-центров уменьшается. Преимущественное вхождение водорода в алмазы с волокнистым и секториальным строением, которые образуются в пересыщенной углеродом системе, указывает на положительную корреляцию между содержаниями водорода и углерода в среде кристаллизации. Эти данные подтверждают гипотезу происхождения алмазов за счет разложения углеводородов.

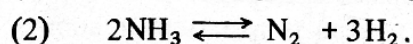
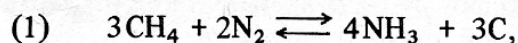
При изучении зонального строения алмазов, выявленного методом рентгеновской топографии, особый интерес представляют кристаллы с резкой сменой механизма роста, например с переходом кубического габитуса в октаэдрический (рис. 1а) или октаэдрического в кубический (рис. 1б). Эти превращения взаимосвязаны с вариациями содержания структурной примеси водорода в алмазах. Так, при преобразовании кубоида и октаэдр концентрация водородных центров уменьшается на 1–2 порядка (рис. 1а). При аномально высоких содержаниях структурной

примеси водорода в исходном октаэдрическом кристалле наблюдается его переход к кубическому габитусу (рис. 1 б). Это свидетельствует о том, что примесь водорода влияет на механизм роста кристаллов алмаза. При значительных содержаниях этой примеси в среде кристаллизации она активно захватывается поверхностью кристалла и блокирует его послойный рост [7]. Значимых изменений в содержании азотных центров при резкой смене механизма роста кристаллов не обнаружено. Можно предположить, что азот, в отличие от водорода не оказывает столь существенного влияния на механизм роста кристаллов алмаза. Это, по-видимому, связано с различной природой соответствующих центров: азот чаще всего изоморфно замещает углерод в структуре алмаза, водород же образует с последним прочные химические связи [6].

При исследовании особенностей распределения структурных примесей от центра кристалла к его периферии отчетливо проявляется тенденция обеднения внешней зоны водородными центрами [7]. Подобный краевой эффект фиксируется и по азоту в форме А, но с некоторыми отклонениями [7]. В целом же наблюдается корреляция между содержанием азотных и водородных центров в объеме кристалла. Зоны, обогащенные азотом в А-форме, в большинстве случаев характеризуются повышенным содержанием водородных центров и, наоборот, в "безазотных" кристаллах водород, как правило, не зафиксирован.

Положительная корреляция между содержаниями азота и водорода отмечается не только по зонам отдельных кристаллов, но и для выборок алмазов (40–100 шт.) из различных месторождений (рис. 2). Эта зависимость изображена на рис. 2, на котором показаны средние значения суммарного содержания структурно-связанного азота и водорода по каждой из выборок с учетом соответствующих среднеквадратических ошибок (σ). С увеличением содержания водородных центров, возрастает и концентрация примесного азота в алмазах.

Таким образом, данные о распределении структурных примесей в природных алмазах свидетельствуют о том, что азот и водород – сопутствующие компоненты мантийного флюида, непосредственно участвуют в реакции алмазообразования, предложенной ранее [1],



Как показали расчеты констант равновесия данной реакции (рис. 3), ее протекание зависит не только от химизма среды кристаллизации, но и от температуры и давления. По мере понижения температуры и неизменном давлении процесс алмазообразования затухает.

Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов, Москва
Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Ленинград

Поступило
23 II 1987

ЛИТЕРАТУРА

1. Симаков С.К. – ДАН, 1983, т. 268, № 1, с. 206–210.
2. Melton C.E., Giardini A.A. – Amer. Mineral., 1984, vol. 59, № 78, p. 775–783.
3. Melton C.E., Giardini A.A. – Ibid., 1975, vol. 69, № 5–6, p. 413–417.
4. Melton C.E., Giardini A.A. – Ibid., 1981, vol. 669, № 7–8, p. 746–750.
5. С.К. Симаков – ДАН, 1987, т. 293, № 3, с. 681–684.
6. Соболев Н.В., Лисойван В.И. Примесные центры в алмазе. Тез. докл. VIII отчетн. научн. конф. Новосибирск, 1971, с. 60–61.
7. Блинова Г.К. – ДАН, 1987, т. 294, № 4, с. 868–871.