

ТЕРМОУПРУГИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМ АЛМАЗ—ВКЛЮЧЕНИЕ

Р.Дж. Энджел, М. Альваро, Ф. Нестола, М.Л. Маццучелли*

Department of Geosciences, University of Padua, Via G. Gradenigo, 6, Padua, 35131, Italy

** Department of Earth and Environmental Sciences, University of Pavia, Via A. Ferrata, 1, Pavia, 27100, Italy*

Условия образования алмаза могут быть определены по остаточному давлению во включениях, захваченных в алмазе, измеренному при обычных условиях, и уравнениям состояния (УС) минерального включения и алмаза-хозяина. Таким образом, параметры УС алмаза и фазы включения, имеют решающее значение для определения точности и достоверности расчета условий формирования алмазов. Вопросы, которые мы затрагиваем в работе, — как точны расчеты и, в частности, знаем ли мы параметры УС алмаза с точностью и аккуратностью, которые не вносят существенного вклада в неопределенности в геологических выводах из этих расчетов?

Мы представляем обзор самых последних данных по сжатию, моделированию и прямым измерений упругих свойств алмаза и показываем, что они согласуются с объемным модулем упругости $K_{OT} = 444$ (2) ГПа при комнатной температуре и производной по давлению $K' = 4.0$. В сочетании с моделью теплового давления ($\alpha_{V300,0} = 2.672(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, температура Эйнштейна $\theta_E = 1500$ К) изменение объема алмаза от комнатных условий до давлений и температур, превышающих значения для переходной зоны Земли, описывается в пределах неопределенностей, присущих как экспериментальным, так и расчетным определениям. На примере включений оливина в алмазе эти неопределенности в параметрах УС алмазов приводят к неточностям в давлениях захвата не более 0.001 ГПа при низких температурах и 0.008 ГПа при более высоких температурах.

Алмаз, уравнения состояния, сжимаемость, термическое расширение, высокое давление, высокая температура.

DIAMOND THERMOELASTIC PROPERTIES AND IMPLICATIONS FOR DETERMINING THE PRESSURE OF FORMATION OF DIAMOND–INCLUSION SYSTEMS

R.J. Angel, M. Alvaro, F. Nestola, and M.L. Mazzucchelli

The formation conditions of diamond can be determined from the residual pressure of inclusions trapped within the diamond, as measured in ambient conditions, and the equations of state (EoS) of the mineral inclusion and the host diamond. The EoS parameters of the diamond and the inclusion phase are therefore critical for determining the precision and accuracy of the calculation of formation conditions of diamonds. The questions we address are: (1) How precise are these calculations? and, in particular, (2) Do we know the EoS parameters of diamond to a precision and accuracy which do not contribute significantly to the geological conclusions drawn from these calculations? We present a review of the recentmost compressional data, simulations, and direct elastic measurements of diamond and show them to be consistent with a room temperature bulk modulus of $K_{OT} = 444(2)$ GPa and a pressure derivative $K' = 4.0$. In combination with a thermal-pressure model with parameters $\alpha_{V300,0} = 2.672(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and a single Einstein temperature $\theta_E = 1500 \text{ K}$, the volume variation of diamond from room conditions to pressures and temperatures exceeding those in the Earth's transition zone is described to within the levels of uncertainty inherent in both experimental and computational determinations. For olivine inclusions in diamond, these uncertainties in the diamond EoS parameters lead to uncertainties in the entrapment pressures of no more than 0.001 GPa at low temperatures and 0.008 GPa at higher temperatures.

Diamond, equation of state, compressibility, thermal expansion, high pressure, high temperature

ВВЕДЕНИЕ

Определение глубин образования алмазов является важной научной задачей. Алмазы — единственные прямые образцы из недр Земли, которые мы имеем. Однако установление глубины их образования связано с определенными трудностями. Сам алмаз почти химически чистый, так что традиционные барометры, применяемые для силикатных минералов и которые обычно основываются на распределении катионов либо в пределах одной фазы, или между фазами [Nimis, Grütter, 2010], часто не могут быть использованы. Исследования минеральных включений, захваченных в алмазе в момент его роста, обеспечивают наиболее важные граничные условия на механизмы и глубины роста алмазов.

© Р.Дж. Энджел, М. Альваро, Ф. Нестола, М.Л. Маццучелли, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150114

Включения дают два типа информации. Их состав (если они мультиминеральные) и фазовые ассоциации могут в некоторых случаях позволить определить границы условий формирования минеральных включений посредством обычных геотермобарометрических методов. Если включения были сформированы до роста алмаза (т.е. являются протогенетическими), как недавно предположили для включений оливина из кимберлитов тр. Удачная [Nestola et al., 2014] и для сульфидных включений из месторождений Жваненг (Jwaneng) [Thomassot et al., 2009] и Мир [Spetsius et al., 2002], то химическая информация из включений может не иметь отношения к условиям формирования алмаза, если только геобарометры не были переустановлены в тот момент времени. В любом случае для многих однофазных минеральных включений, в том числе оливина, условия формирования не могут быть выведены из распределений катионов или валового состава.

Вне зависимости от того, являются ли включения протогенетическими или они образовались сингенетически с алмазом как побочные продукты алмазообразующих реакций, условия захвата можно определить по измерениям остаточного давления во включениях в алмазе при обычных условиях [Zhang, 1998; Izraeli, Harris, 1999; Sobolev et al., 2000; Barron et al., 2005]. Это остаточное давление возникает в результате отличий в коэффициентах теплового расширения и сжимаемости алмаза-хозяина и минерала-включения. В момент захвата фаза включения и полость, которую она занимает в алмазе, должны были иметь одинаковые P - T -параметры и объем [Howell et al., 2010, 2012a]. Впоследствии при декомпрессии до комнатных условий объем полости в алмазе расширяется в меньшей степени, чем в случае свободного кристалла минерала-включения. Как следствие, включение сжимается окружающим алмазом и демонстрирует значительно большее давление, чем внешнее давление окружающей среды при комнатных условиях. Расчет возможных условий формирования может быть проведен несколькими способами [Howell et al., 2010], но нижеследующий (рис. 1) является концептуально наиболее простым.

Когда пара алмаз—включение изучается в лаборатории, оба находятся при температуре окружающей среды (T_{end}), алмаз при давлении окружающей среды (по существу нулевое давление), а включение испытывает небольшое однородное давление P_{inc} (см. рис. 1), для оливина обычно составляющее ~ 0.2 — 0.4 ГПа. Рассмотрим рекомпрессию пары алмаз—включение при комнатной температуре. Алмаз жестче, поэтому объем «полости» в нем, которую теперь занимает включение, будет уменьшаться в размере менее быстро, чем размер самого более легкосжимаемого включения. При некотором давлении объемы алмазной полости и фазы включения становятся равными. Эта точка при температуре окружающей среды является одной точкой на линии изомеки — линии в P - T -пространстве, показывающей условия, при которых алмаз и фаза включения будут иметь одинаковые объемы. Поэтому изомека является линией возможных условий захвата этого включения алмазом-хозяином. При температуре окружающей среды (T_{end}) давление на линии изомеки обозначим как P_{foot} (см. рис. 1). Оно определяется исключительно конечным давлением во включении в условиях окружающей среды (P_{inc}) и *изотермическим* уравнением состояния алмаза и включения.

Конечно, в то время как условия P_{foot} и T_{end} лежат на линии изомеки и, следовательно, представляют возможные условия захвата, отвечающие термодинамическим требованиям, они явно нереальны по двум причинам. Прежде всего очевидно, что алмаз не растет в природе при температуре 300 К. Во-вторых, P_{foot} будет лежать для большинства включений вне поля устойчивости алмаза. Поэтому мы должны вычислить путь линии изомеки вдали от точки при P_{foot} . Поскольку изомека определяется как линия, вдоль которой объемы двух фаз остаются одинаковыми, ее наклон в заданной точке определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{isomeke} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta},$$

где $\Delta\alpha$ — разница между коэффициентами объемного теплового расширения алмаза и включения, $\Delta\beta$ — разница между коэффициента-

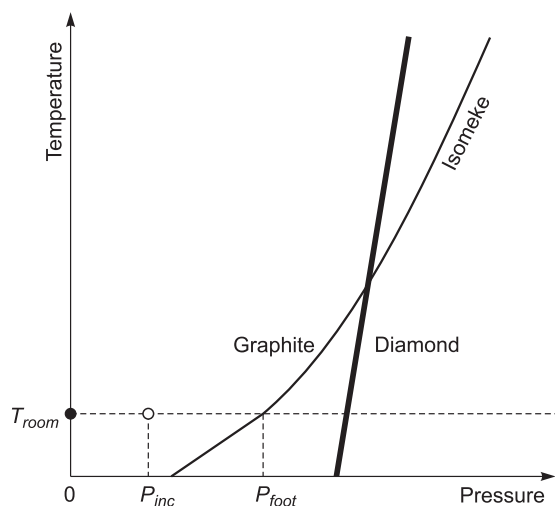


Рис. 1. Понятие изомеки.

При нормальных условиях включение находится под давлением P_{inc} , при том что кристалл-хозяин существует при давлении окружающей среды ($P = 0$). Изотермическое сжатие пары хозяин—включение приводит к тому, что они имеют одинаковые объемы при давлении P_{foot} , которое находится на линии изомеки. Последняя рассчитывается из параметров УС двух фаз и представляет возможные давления захвата включения для каждой температуры. При более высоких температурах линия изомеки проходит в области стабильности алмаза и представляет вероятные P - T -условия для захвата включения алмазом-хозяином.

ми их объемной сжимаемости [Rosenfeld, Chase, 1961]. Поэтому положение линии изоэки в P - T -пространстве может быть рассчитано вдали от точки (P_{foot}, T_{end}) с помощью параметров УС двух фаз. Если не было никаких пластических релаксаций, которые приводят к уменьшению давления во включениях, и если параметры УС достаточно точны, тогда рассчитанная линия изоэки пройдет в области стабильности алмаза, где будет представлять возможные P - T -условия роста алмаза (см. рис. 1).

Параметры УС алмаза и фазы включения, следовательно, играют ключевую роль в определении точности расчета условий формирования и глубин образования алмазов. Вопросы, которые мы рассматриваем в настоящей работе, заключаются в следующем: как точны эти расчеты и, в частности, знаем ли мы параметры УС алмаза достаточно хорошо, так чтобы их неопределенности не вносили существенный вклад в рассчитываемое давление на линии изоэки?

В качестве теста мы выбрали включения оливина. Последний является одним из самых распространенных видов включений, найденных в алмазе. В то же время он представляет собой наиболее распространенный минерал в верхней мантии, и, таким образом, оливин предоставляет уникальную возможность более строго определить условия формирования максимально возможного числа алмазных месторождений. Неопределенности в расчетах будут представлять наименьшие различия в условиях образования для разных алмазов, которые могут быть разрешены с помощью данного метода.

РОЛЬ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ В УС В РАСЧЕТАХ ЛИНИИ ИЗОЭКИ

Для того чтобы продемонстрировать влияние неопределенностей в параметрах УС алмаза на расчеты изоэкичных давлений, в качестве примера системы хозяин—включение рассмотрим случай включения оливина в алмаз. Мы используем измеренное конечное давление 0.40 ± 0.01 ГПа для оливина состава Fo_{92} [Nestola et al., 2011a] в качестве P_{inc} и параметры УС для оливина из вышеуказанной работы: $K_{0T} = 123.4$ ГПа, $K' = 5.5$ [Nestola et al., 2011b], $\partial K/\partial T = -0.02267$ ГПа/К [Issak et al., 1989] в ВМ-УС 3-го порядка и $\alpha_0 = 2.77 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_1 = 9.7 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-2}$ и $\alpha_2 = -0.32 \text{ K}^{-3}$ [Gillet et al., 1991] для модели теплового расширения Фэя [Angel et al., 2014a]. В начале расчета давление во включении должно быть откорректировано на взаимную релаксацию системы хозяин—включение, возникающую из-за того, что включение находится при более высоком давлении, чем внешнее давление окружающей среды на алмаз. Для большинства пар алмаз—включение эта релаксация приводит к снижению конечного давления во включении по сравнению с давлением, которое будет рассчитано чисто из УС хозяина и включения. Для включений оливина в алмазе релаксация меньше 0.1 ГПа. Однако форма этого релаксационного члена, как приводится в литературе [Zhang, 1998; Guiraud, Powell, 2006; Howell et al., 2010], основывается на предположении о линейной упругости, что явно не соответствует действительности для систем хозяин—включение, декомпрессированных от мантийных давлений. Таким образом, обычно используемый релаксационный член, по всей видимости, приводит к некоторой систематической ошибке в рассчитанных условиях захвата [Angel et al., 2014b]. Так как это систематическая ошибка и она не влияет на точность расчетов, то для расчета неопределенностей параметров УС дальше мы не будем рассматривать релаксацию. Все расчеты в данной работе выполнены с использованием EosFit7c или дополнительных подпрограмм, построенных на проверенном модуле EosFit7 в cfml библиотеке [Rodriguez-Carvajal, González-Platas, 2003; Angel et al., 2014a].

В табл. 1 приведены рассчитанные давления захвата P_e для оливина из работы [Nestola et al., 2011a]. Параметры УС алмаза выбраны таким образом, чтобы охватить все описанные в литературе значения объемного модуля упругости, которые составляют $K_{0T} = 444.5 \pm 6$ ГПа. Мы используем УС типа термического давления [Holland, Powell, 2011] с $\alpha_{V300,0} = 0.267 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и температурой Эйнштейна $\theta_E = 1500$ К для алмаза. Выводы, которые можно сделать из табл. 1, заключаются в том, что неопределенность в измеренном давлении во включениях вносит потенциальную общую погрешность 0.04 ГПа в рассчитанное давление захвата, и погрешность в 6 ГПа для объемного модуля упругости алмаза смещает давление захвата на величину до 0.02 ГПа при низких P и T и почти до 0.03 ГПа при более высоких давлениях.

Эти результаты можно понять из довольно простых соображений, вытекающих из определения объемного модуля материала: $K = -V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)$. Сначала рассмотрим единичную фазу. Если модуль упругости имеет неопределенность $\sigma(K)$, это приведет к неопределенности в рассчитанном давлении $\frac{\sigma(P)}{P} \sim \frac{\sigma(K)}{K}$ для величины сжатия $\frac{\Delta V}{V}$. Такое соотношение является точным, если УС определяет линейную зависимость между объемом и давлением. Подобным образом перестановка и дифференцирование при постоянном P дает ожидаемую неопределенность в величине сжатия из-за неопределенности в модуле упругости: $\sigma \left(\frac{\Delta V}{V} \right) \sim \frac{P}{K^2} \sigma(K)$. Мы можем использовать это выражение для оценки неопре-

Таблица 1. Расчет изомекного давления (ГПа) в системе алмаз—оливин

Температура, К	$K_{0T} = 444$ ГПа			$K_{0T} = 450$ ГПа			$K_{0T} = 438$ ГПа		
	Остаточное давление во включении при комнатных условиях, ГПа								
	0.41	0.40	0.39	0.41	0.40	0.39	0.41	0.40	0.39
800	2.433	2.419	2.405	2.421	2.407	2.393	2.446	2.432	2.418
900	2.766	2.752	2.738	2.751	2.738	2.724	2.780	2.766	2.753
1000	3.093	3.079	3.065	3.077	3.063	3.049	3.109	3.095	3.082
1100	3.415	3.401	3.388	3.397	3.384	3.37	3.433	3.419	3.406
1200	3.734	3.720	3.707	3.715	3.701	3.688	3.754	3.740	3.726
1300	4.050	4.036	4.023	4.029	4.016	4.002	4.071	4.058	4.044
1400	4.363	4.349	4.336	4.341	4.327	4.314	4.386	4.372	4.359
1500	4.673	4.659	4.646	4.649	4.636	4.623	4.697	4.684	4.670
1600	4.979	4.966	4.953	4.954	4.941	4.928	5.005	4.992	4.979

деленности объема алмаза-хозяина в точке на линии изомеки, где она пересекает комнатную температуру. При этих условиях неопределенность изомекного давления можно оценить как неопределенность в давлении во включении вследствие неопределенности в занимаемом объеме. Таким образом, $\sigma(P) \sim \sigma\left(\frac{\Delta V}{V}\right)K_{inc}$ и, следовательно, $\sigma(P) = \frac{PK_{inc}}{K_{host}^2} \sigma(K_{host})$. При изомекном давлении $P = 5$ ГПа и $\sigma(K_{host}) = 6$ ГПа для пары алмаз—оливин (см. табл. 1) это дает ожидаемую неопределенность давления ~ 0.02 ГПа, как и наблюдается.

Неопределенности в коэффициентах теплового расширения фаз не влияют на расчеты изомекного давления при температуре, соответствующей конечной температуре системы. Их воздействие проявляется посредством их роли в определении наклона линии изомеки $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{isomeke} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta}$, следовательно, неопределенность изомекного давления, связанная с неопределенностью в коэффициентах теплового расширения, возрастает с повышением температуры как $\sigma(P) = \frac{(T - T_{end})}{\Delta\beta} \sigma(\Delta\alpha)$. Кроме того, неопределенности в коэффициентах теплового расширения двух фаз имеют различные эффекты. Так как коэффициент теплового расширения алмаза составляет около 10 % от коэффициентов расширения силикатных минералов, неопределенность в 10 % в величине $\alpha_{V300,0}$ для алмаза приводит лишь к ~ 1 % неопределенности в величине $\Delta\alpha$. Для случая оливина в алмазе (табл. 2) 10%-е изменение величины $\alpha_{V300,0}$ алмаза меняет изомекное давление на ~ 0.07 ГПа при 800 К и ~ 0.25 ГПа при 1600 К.

Конечно, выражения, полученные здесь, применимы только для очень ограниченного диапазона сжатий, поскольку реальные материалы становятся жестче при увеличении давления, а коэффициенты теплового расширения зависят от температуры и давления. Очевидно, что корректный расчет неопределенностей должен включать в себя полный расчет УС. Такие расчеты (см. табл. 1, 2) показывают, что алгебраический подход обеспечивает разумные оценки неопределенности по порядку величины. Для достижения точности в расчетах изомекного давления порядка 0.1 ГПа или лучше, необходимо уменьшить неопределенности в УС алмаза так, чтобы они не давали существенного вклада в неопределеннос-

Таблица 2. Расчет влияния α_0 алмаза на давление изомеки (ГПа) в системе алмаз—оливин

Температура, К	$\alpha_0 \cdot 10^{-6}, K^{-1}$		
	2.672	2.939	2.405
800	2.419	2.348	2.490
900	2.752	2.660	2.843
1000	3.079	2.966	3.192
1100	3.401	3.266	3.537
1200	3.720	3.562	3.879
1300	4.036	3.855	4.218
1400	4.349	4.145	4.555
1500	4.659	4.431	4.888
1600	4.966	4.715	5.219

ти изомекного давления. Расчеты, представленные в табл. 2, предполагают, что объемный модуль алмаза должен быть известен с точностью лучше, чем $\sim 1.5\%$, а коэффициент теплового расширения алмаза лучше, чем 2% .

В следующем разделе мы проведем обзор литературы, для того чтобы оценить, обеспечивают ли имеющиеся данные по уравнению состояния и упругости алмаза необходимую точность и аккуратность.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АЛМАЗА

Сжимаемость алмаза. Экспериментальное измерение сжимаемости исключительно жесткого материала, такого как алмаз, является сложной задачей, прежде всего потому, что объемные изменения, вызванные внешним давлением, очень малы. Один из способов получить точные значения модулей сжатия и их производных по давлению заключается в точных измерениях давления и объема в режиме ограниченного давления. Анализ показывает, что монокристалльные дифракционные измерения с объемной точностью $\frac{\Delta V}{V} \sim 0.0001$ и $\sigma(P) \sim 0.05$ ГПа способны дать погрешность в 1% в модуле упругости

алмаза, если измерения проведены в диапазоне давлений $0\text{—}10$ ГПа [Angel, 2000]. Альтернативный подход состоит в расширении менее точных измерений до более высоких давлений, при которых есть риск развития негидростатических напряжений в среде, передающей давление, используемой в экспериментах по дифракции [Angel et al., 2007; Klotz et al., 2009]. Хотя неоднородность напряжения в среде, передающей давление, не окажет влияние на объем самих образцов алмаза, потому что он изотропен на сжатие (хотя и анизотропен по упругости [Zhao et al., 2010]), многие из наиболее часто используемых датчиков давления не являются кубическими и, таким образом, могут дать ошибочные величины давления при негидростатических условиях [Chai, Brown, 1996]. Даже если квазигидростатические условия поддерживаются, более ранние измерения были ограничены точностью калибровки датчиков давления. Поэтому мы сосредоточились на относительно современных базах данных по рентгеновской дифракции. Две из них оказались нам доступны [Gillet et al., 1999; Dewaele et al., 2008], ими мы и ограничимся. Монокристалльная база данных, представленная в [Occelli et al., 2003], была заменена базой, полученной в работе [Dewaele et al., 2008], поскольку в последней применялась улучшенная калибровка шкалы давления рубинового датчика, и их одновременное измерение закристаллизовавшегося неона, использованного в качестве среды, передающей давление, дало набор независимых дополнительных проверок по давлению. Для неона как среды, передающей давление, было показано, что даже при 50 ГПа величина градиентов давления может составлять менее 1% от общего давления [Klotz et al., 2009]. Мы повторили подгонку P - V -данных из работы [Dewaele et al., 2008], поскольку в оригинальной работе величина K_0 в УС не была уточнена.

Изменение объема с давлением в синтетических алмазах с чистым изотопным составом (чистые ^{12}C и ^{13}C) измерялось методом порошковой дифракции [Gillet et al., 1999], с тем чтобы определить, дают ли они разницу в 17% в модуле упругости, как было заявлено ранее [Hurley et al., 1994]. Подгонка данных с помощью УС Бёрча—Мурнагана 2-го порядка (т.е. с фиксированной $K' = 4$) показала, что объемные модули ^{12}C и ^{13}C алмазов являются статистически неразличимыми [Gillet et al., 1999]. Однако измерения проводились с использованием трех различных сред, передающих давление: N_2 , смеси метанол:этанол:вода = $16:3:1$ (МЭВ) и аргона, из которых только МЭВ является гидростатической почти во всем исследованном диапазоне давлений, по крайней мере до ~ 9.9 ГПа [Angel et al., 2007; Klotz et al., 2009]. Поэтому в нашем анализе мы используем только результаты для МЭВ.

Одним из способов избежать экспериментальных проблем с негидростатическими напряжениями и калибровкой датчиков давления является определение P - V -уравнения состояния алмаза с помощью первопринципных расчетов (*ab-initio*). Из доступных исследований мы используем результаты работы [Prencipe et al., 2014], потому что авторы применяли наиболее современные из имеющихся на сегодняшний день *ab-initio* методов, включая метод гибридного функционала Хартри—Фока/DFT (WC1LYP), который оказался наиболее эффективным для получения хорошего согласия между расчетными и экспериментальными упругими и колебательными свойствами кристаллов [Prencipe, Nestola, 2005]. Влияние температуры включено в эти расчеты посредством реализации квазигармонического приближения [Prencipe et al., 2011].

При комнатной температуре рассмотренные три базы данных демонстрируют хорошее согласие по скорости сжатия, хотя расчеты методом гибридной плотности функционала HF/DFT дают последовательно завышенные значения V_0 по сравнению с экспериментом (рис. 2). Это смещение типично, хорошо понятно и остается почти постоянным с T и P , так что не приводит к погрешностям в величине объемного модуля больше чем 1 ГПа, как подробно обсуждается в других работах [Prencipe et al., 2011, 2014]. Меньшие расхождения между экспериментальными объемами при низком или атмосферном дав-

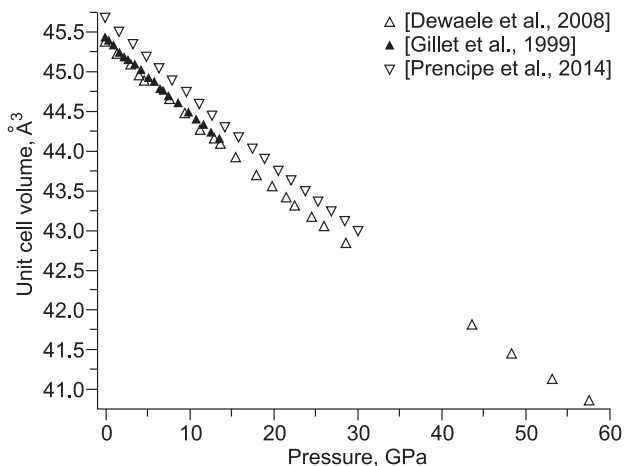


Рис. 2. Сравнение объема элементарной ячейки алмаза при высоком давлении [Gillet et al., 1999; Dewaele et al., 2008] и результатов первопринципных расчетов [Prencipe et al., 2014].

лении можно приписать к небольшим изменениям в изотопном составе [Vogelgesang et al., 1996; Gillet et al., 1999; Cardona et al., 2005] и/или к различию в экспериментальных калибровках [Gillet et al., 1999], но для определения УС эти различия не имеют значения, потому что УС масштабируется до объема V_0 при комнатном давлении, который по причинам, изложенным ниже, является уточняе-

мым параметром в подгонках УС.

Графики в координатах нормированное напряжение—конечная деформация (рис. 3) дают как диагностический инструмент, который более чувствителен к ошибочным данным, так и указывают подходящие значения объемного модуля и порядок УС, требуемые для подгонки данных. Для рис. 3 мы использовали определения Бёрча—Мурнагана для напряжения и деформации, однако графики для логарифмической деформации и определения УС Винета приводят к идентичным выводам. На графике из работы [Dewaele et al., 2008] (см. рис. 3, *a*) виден типичный разброс при низких давлениях, возникающий из-за небольших величин сжатия. Очевидно, что данные при 4.53 и 43.6 ГПа являются выбросами и должны быть исключены из дальнейшего анализа. На рис. 3, *b* [Gillet et al., 1999] показан аналогичный разброс при низких давлениях, но, кроме того, они дают кривизну, типичную [Angel, 2000] для систематической погрешности в величине V_0 . При учете этих проблем в пределах погрешности обе экспериментальные базы данных определяют горизонтальную линию на графиках (см. рис. 3) и тем самым показывают, что $K' \approx 4$. Поэтому УС 2-го порядка Бёрча—Мурнагана должно быть адекватным для подгонки данных, и формализм УС других типов также дает уточненное значение $K' \approx 4$. После исключения выбросов подгонка отдельных баз данных различными УС подтверждает эту картину (табл. 3). Подгонки для самых последних результатов [Dewaele et al., 2008] последовательно дают $K' = 4$ в пределах неопределенностей и $K_{0T} = 444$ ГПа в пределах 1 ГПа. Данные [Gillet et al., 1999] показывают $K_{0T} = 444$ ГПа в пределах большего диапазона 2.5 ГПа для всех подгонок. Подгонки с использованием УС высших порядков (например, Бёрча—Мурнагана и Тейта 3-го порядка) дают большие значения K' , но увеличение взвешенных χ^2 параметров подгонок и существенное увеличение полученных параметров e.s.d. показывают, что эти подгонки статистически значительно хуже, чем УС 2-го порядка. Одной из причин является то, что для жесткого материала, такого как алмаз, в диапазоне сжатия около 10 % имеется не только обычно наблюдаемая корреляция между K_0 и K' , но и между значениями K_0 и V_0 , как показано на графиках (см. рис. 3), и ковариантность этих параметров (рис. 4). Ковариантность означает, что инструмен-

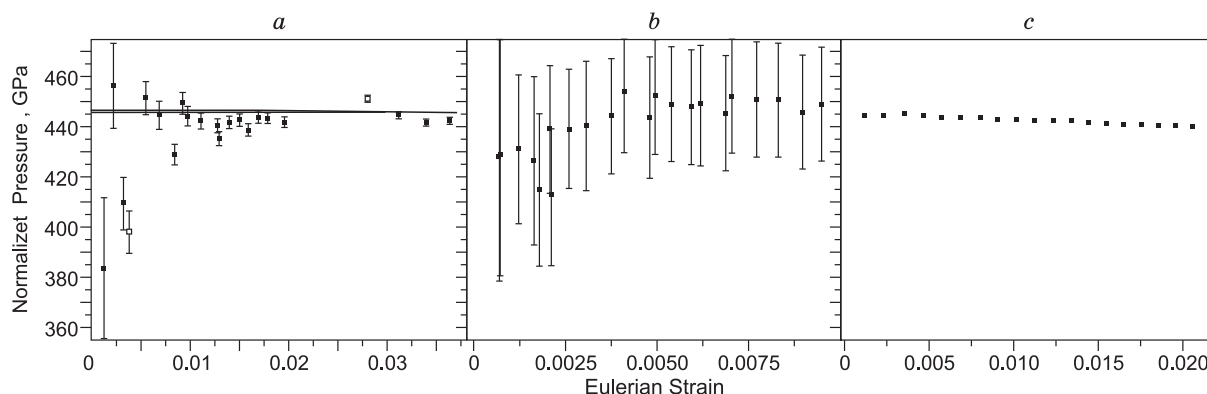


Рис. 3. Графики нормированное давление (F_E)—эйлерова деформация (f_E), построенные с помощью определения Бёрча—Мурнагана для баз данных, использованных в нашем анализе.

a — [Dewaele et al., 2008], *b* — [Gillet et al., 1999], *c* — [Prencipe et al., 2014]. Открытые символы на графике (*a*) соответствуют точкам, исключенным из анализа.

Таблица 3. Сравнение полученных параметров УС алмаза с литературными данными

Параметры УС	Уравнение Мурнагана 3-го порядка	BM-2	BM-3	Tait-2	Tait-3	Vinet-3
[Gillet et al., 1999]^{a,b}						
$V_{0,fit}$	45.413(3)	45.415(4)	45.413(3)	45.415(4)	45.413(3)	45.413(3)
K_{0T}	444.0(5.7)	446.5(7.7)	443.6(5.8)	446.5(7.7)	443.8(5.7)	443.6(5.8)
K'	5.7(9)	4	5.78(97)	4	5.73(92)	5.80(96)
χ^2	0.45	0.10	0.44	0.10	0.44	0.44
ΔP_{max}	0.09	0.15	0.09	0.15	0.09	0.09
[Dewaele et al., 2008]^a						
$V_{0,fit}$	45.361(8)	45.362(6)	45.362(8)	45.361(6)	45.362(8)	45.362(8)
K_{0T}	445.0(3.9)	443.6(1.3)	443.6(3.9)	444(1)	443.4(3.9)	443(4)
K'	3.8(1)	4	4.00(15)	4	4.02(15)	4.08(16)
χ^2	3.5	3.3	3.5	3.3	3.4	3.4
ΔP_{max}	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Параметры УС	Уравнение Мурнагана 2-го порядка	Уравнение Мурнагана 3-го порядка	BM-2	BM-3	Tait-2	Tait-3
[Prencipe et al., 2014]^c						
$V_{0,fit}$	45.696(1)	45.6886(3)	45.695(1)	45.6889(2)	45.695(1)	45.6889(2)
K_{0T}	438.66(5)	446.18(19)	439.69(39)	445.60(16)	439.77(38)	445.57(16)
K'	4	3.48(1)	4	3.58892	4	3.59(1)
χ^2	0.002	0	0.001	0	0.001	0
ΔP_{max}	0.07	0.01	0.06	0.01	0.06	0.01

Примечание. [Gillet et al., 1999] — $V_{0,meas} = 45.415(7)$, [Dewaele et al., 2008] — $V_{0,meas} = 45.369(2)$.

^a Выбросы данных исключены как описано в тексте.

^b В анализе использованы только данные, полученные для ^{12}C алмаза в среде метанол:этанол:вода.

^c Расчеты в квазигармоническом приближении для 300 К.

тальная калибровка и аппаратурная стабильность имеют решающее значение для получения надежного значения объемного модуля, и недостаточное уточнение значений V_0 при подгонке УС на P - V -данные алмаза приведет к ошибочным значениям объемного модуля.

Первопринципные расчеты для изотермы 300 К [Prencipe et al., 2014] дают слегка иные результаты, как следует из графиков (см. рис. 3), где значение K' указывается чуть меньше 4. Если УС более высоких порядков уточняются до значений из работы [Prencipe et al., 2014], позволяя определить K' , то значения модулей сжатия получаются в согласии с экспериментальными результатами (см. табл. 3). Нужно обратить внимание, что в диапазоне давлений, соответствующих верхней мантии и переходной зоне (3—20 ГПа), параметры УС, полученные из подгонки на результаты расчетов [Prencipe et al., 2014], дают величины сжатия (и таким образом изменения плотности), отличающиеся от экспериментальных УС менее чем 0.01 %, и модули сжатия под давлением, неотличимые в пределах погрешности от экспериментальных данных. Поэтому мы можем с уверенностью заявить, что наилучшие доступные дан-

Рис. 4. Ковариационный график, показывающий корреляцию между уточненным значением V_0 и объемным модулем для подгонки P - V -данных [Dewaele et al., 2008] уравнением состояния Бёрча—Мурнагана 2-го порядка.

Как следует из графика, сдвиг в значении V_0 на 1 часть из 10 000, т.е. 0.0001 (указано стрелкой), является достаточным для изменения уточненного значения K_0 на ~0.9 ГПа в пределах доверительного интервала 1σ .

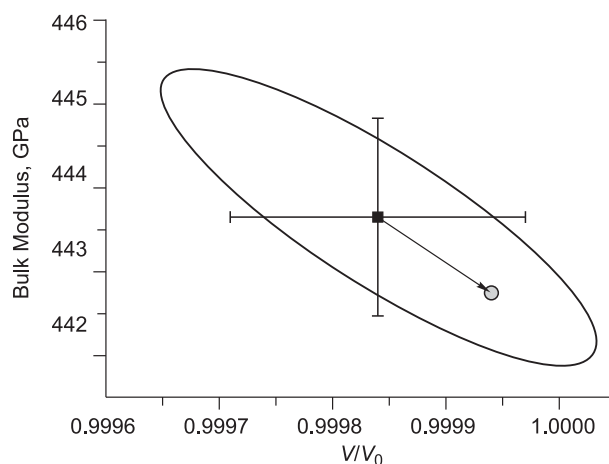


Таблица 4.

Компоненты тензора упругости алмаза

Метод	c_{11}	c_{12}	c_{44}	K_{0S}	K_{0T}	Литературный источник
Бриллюэна	949	151	521	417	417	[Krishnan et al., 1958]
Рентгенодиффузное рассеяние (673 К)	1100(110)	330(30)	440(40)	587	586	[Prince, Wooster, 1953]
Ультразвуковой клин	950	390	430	577	577	[Bhagavantam, Bhimasenachar, 1946]
<i>Ab-initio</i>	1098	116	599	443	443	[Zhi-Jan et al., 2009]
Бриллюэна (296 К)	1076.4(2)	125.2(2.3)	577.4(1.4)	442.3	442.0	[Grimsditch, Ramdas, 1975]
Ультразвуковой импульсный (298 К)	1079(5)	124(5)	578(2)	442.4	442.0	[McSkimin, Bond, 1957; McSkimin, Andreatch, 1972]
Бриллюэна—Рамана	1079.9(5)	124.8(1.0)	578.3(5)	443.2(8)	442.9	[Vogelgesang et al., 1996]
Бриллюэна—Рамана ^a	1080.4(5)	127.0(1.0)	576.6(5)	444.8(8)	444.5	»
Бриллюэна—Рамана ^b	1079.2(7)	124.8(1.4)	577.6(7)	442.9(1.2)	442.6	»
Среднее значение ^c	1079(1.6)	125.2(1.2)	577.6(7)	443.1(1.0)	442.8(1.0)	—

Примечание. Все модули указаны в ГПа. Значения K_{0T} рассчитаны с $\gamma = 0.85$ и $\alpha_0 = 2.760(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

^a Изотопный состав с 1.1 % ^{13}C .

^b Изотопный состав с 77 % ^{13}C .

^c Средние значения, рассчитанные из пяти последних баз данных.

ные по сжимаемости полностью согласуются в пределах неопределенностей с $K' = 4$ и объемным модулем $K_{0T} = 444 \pm 2$ ГПа.

Определения объемного модуля, которые не зависят от масштабов давления, обеспечиваются прямыми измерениями тензора упругости алмаза такими методами, как ультразвуковая интерферометрия и рассеяние Бриллюэна при атмосферном давлении. Так как алмаз обладает кубической сингонией, адиабатический модуль сжатия $K_{0S} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$ может быть рассчитан из двух монокристалльных модулей упругости [Nye, 1985] как $K_{0S} = 1/3(c_{11} + 2c_{12})$. Преобразование в изотермический объемный модуль задается $K_{0S} = K_{0T}(1 + \alpha\gamma T)$, где α — объемный коэффициент теплового расширения и γ — параметр Грюнайнайна при температуре T . Коэффициент теплового расширения алмаза мал (см. выше), а параметр Грюнайнайна порядка единицы, с экспериментальными значениями от ~ 0.75 до 0.97 [Reeber, Wang, 1996; Ocelli et al., 2003]. Как следствие, изотермический и адиабатический модули сжатия алмаза отличаются менее чем на 0.1 % при комнатной температуре. Это на порядок меньше, чем экспериментальная погрешность любых измерений K_{0T} .

Имеющиеся данные по компонентам тензора упругости алмаза [Bhagavantam, Bhimasenachar, 1946; Prince, Wooster, 1953; McSkimin, Bond, 1957; Krishnan et al., 1958; McSkimin, Andreatch, 1972; Grimsditch, Ramdas, 1975; Vogelgesang et al., 1996; Zouboulis et al., 1998; Zhi-Jan et al., 2009] собраны в табл. 4. Понятно, что более ранние данные не очень хорошо согласуются с более поздними измерениями [McSkimin, Bond, 1957; McSkimin, Andreatch, 1972; Grimsditch, Ramdas, 1975; Vogelgesang et al., 1996; Zouboulis et al., 1998], вероятно, в связи с тем, что высокая жесткость алмаза приводит к очень высоким значениям скорости звуковых волн, которые трудно измерить. Пять наиболее недавних измерений модуля в обычных условиях согласуются в пределах взаимных неопределенностей и дают значения 1076—1080 ГПа для c_{11} ; 124—127 ГПа для c_{12} и 576—578 ГПа для c_{44} . Средние значения $c_{11} = 1079$ (1.6) ГПа и $c_{12} = 125.2$ (1.2) ГПа соответствуют модулям упругости $K_{0S} = 443.1$ (1.0) ГПа и $K_{0T} = 442.8$ (1.0) ГПа согласно значению $K_{0T} = 444$ (2) ГПа, полученному из данных по сжатию. Это значение и $K' = 4$ в любых распространенных УС (Мурнагана, Бёрча—Мурнагана, Винета, логарифмической деформации или Тейта) согласуются со всеми данными, используемыми для анализа, и дают неотличимые значения для расчетной плотности и модуля сжатия для давлений в верхней мантии и переходной зоны (3—20 ГПа), так как степень общего сжатия очень мала, не более чем 5 %. Даже при 60 ГПа, что соответствует величине относительного сжатия ~ 10 % при 300 К, все УС с этими значениями параметров за исключением УС Мурнагана, дают величины плотности, которые согласуются лучше, чем 0.1 %, и объемных модулей в пределах 1 %. УС Мурнагана предсказывает модуль всестороннего сжатия на 2 % более жесткий при этом давлении.

Тепловое расширение алмаза. Что касается сжимаемости, сильные химические связи в алмазе делают измерения теплового расширения алмаза чрезвычайно сложной задачей, так как приводят к

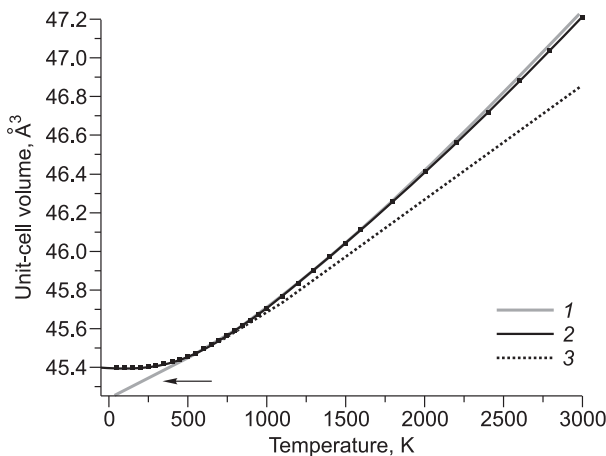


Рис. 5. Подгонка V - T -данных для алмаза [Reeber, Wang, 1996] (квадраты) с использованием различных формализмов теплового расширения (линии).

Стрелка указывает на несоответствие при комнатной температуре при применении упрощенного формализма Бермана. Это является серьезным недостатком для расчета линии изоэки из давлений во включении (P_{inc}), измеренных при температуре окружающей среды. 1—3 — подгонка по данным [Reeber, Wang, 1996] с использованием: 1 — уравнения Бермана, 2 — модели Thermal P., 3 — уравнения Салхе.

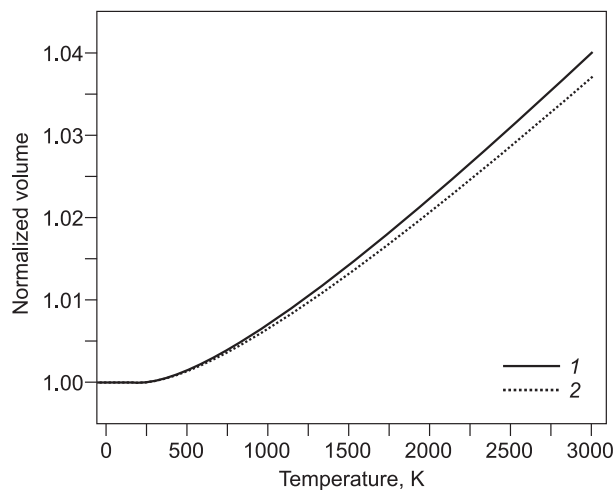


Рис. 6. Моделирование в квазигармоническом приближении (КГП) [Prençipe et al., 2014] дает точную картину низкотемпературного поведения теплового расширения при подгонке на модель термического давления и пересчете на одинаковые объемы, но результаты расходятся с экспериментальными данными при более высоких температурах.

1, 2 — подгонка на модель Thermal P по данным: 1 — [Reeber, Wang, 1996], 2 — [Prençipe et al., 2014].

очень высокой теплопроводности и очень низким коэффициентам теплового расширения. Предыдущий анализ [Reeber, Wang, 1996] существующих данных для теплоемкости и теплового расширения в зависимости от температуры при атмосферном давлении дал выражение для объема как функции температуры, включающее три функции осцилляторов эйнштейновского типа, аналогичное тому, которое недавно использовалось П.И. Дорогокупцом и соавторами [Dorogokupets et al., 2012]. Оставляя в стороне вопрос об аномалиях в термическом расширении при температурах ниже 50 К, связанных с дефектами [Stoupin, Shvyd'ko, 2010, 2011], рекомендованными в работе [Reeber, Wang, 1996], данные для объемного теплового расширения находятся в хорошем согласии с более поздней работой. Поэтому мы используем табулированные значения V - T из [Reeber, Wang, 1996] в качестве основы для нашего анализа, поскольку они охватывают максимально широкий спектр T .

Проблемой для геологических приложений, таких как вычисление линии изоэки, является очень высокая дебаевская температура алмаза. Это приводит к тому, что соотношение объем—температура имеет значительную кривизну при температурах выше 300 К. В отличие от большинства силикатных минералов коэффициент теплового расширения почти равен нулю при комнатной температуре, и объем почти не изменяется с температурой (рис. 5). Следовательно, более простые формулировки, используемые в термодинамических базах данных для геологических расчетов [Berman, 1988; Fei, 1995; Holland, Powell, 1998], являются неадекватными. Они особенно неточны при 300 К (например, уравнение Бермана, показанное на рис. 5), что является критичным для расчетов линии изоэки, в которых восстановление пары алмаз—включение до комнатных условий требует точного описания соотношения V - T вплоть до 300 К. Уравнения, разработанные специально для описания низкотемпературного поведения теплового расширения, как, например, предложенные в работе [Salje et al., 1991], очень хорошо воспроизводят данные при низких T и дают правильные значения $\alpha_{V300,0} = 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, идентичные значениям $3.19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $3.22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, полученным в [Stoupin, Shvyd'ko, 2011; Prençipe et al., 2014] соответственно в том же диапазоне T . Однако уравнение Салхе перестает работать при температурах, примерно в 3 раза превышающих температуру насыщения θ_{sat} (которая для алмаза составляет около $\frac{1}{2} \theta_E$, ~ 750 К). Для некоторых расчетов линии изоэки проблема была решена с помощью простой численной интерполяции V - T -данных [Howell et al., 2010, 2012a,b], но это не позволяет расширить термодинамические расчеты для давлений, превышающих атмосферное, что является серьезным недостатком.

Для описания теплового расширения необходимо использовать модель, которая включает один или несколько осцилляторов эйнштейновского типа, как, например, реализовано в [Holland, Powell,

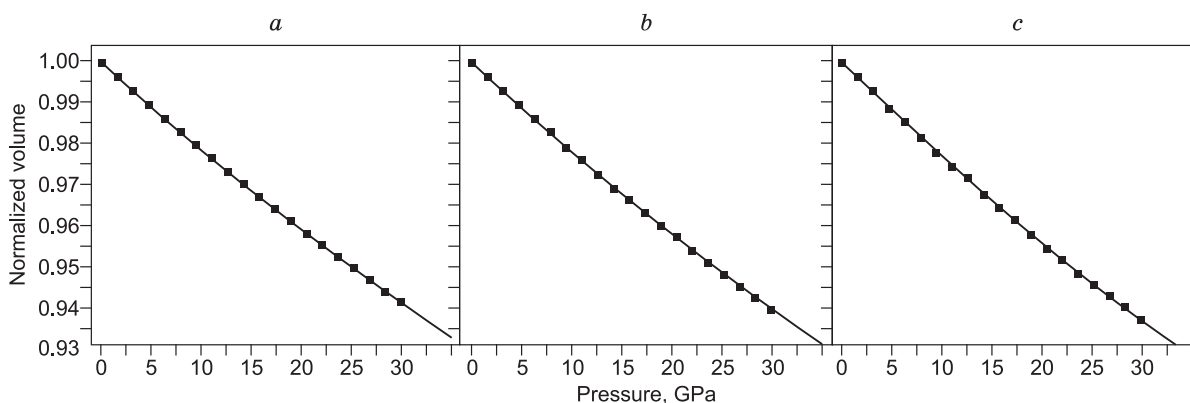


Рис. 7. Нормированный объем элементарной ячейки вдоль нескольких высокобарических изотерм для 300 К (а), 1200 К (b) и 2000 К (с).

Квадраты соответствуют КПП моделированию [Prencipe et al., 2014], линии — модели термического давления для УС алмаза. УС термического давления не было подогнано к точкам КПП, поэтому графики показывают точность УС.

2011; Kroll et al., 2012]. В обоих случаях использованы функции одиночного осциллятора, и для алмаза при нормальном давлении получены неразличимые результаты. Наилучшее воспроизведение табличных значений V - T [Reeber, Wang, 1996] во всем диапазоне T (50—3000 К) получается при выборе температуры Эйнштейна $\theta_E = 1500$ К, что дает $\alpha_{V300,0} = 2.672(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в модели Кролла для теплового расширения. Низкотемпературная эволюция в расчетах [Prencipe et al., 2014] также хорошо согласуется как с этой подгонкой, так и со значениями из работы [Reeber, Wang, 1996] (рис. 6). Эти расчеты тем не менее не дооценивают объемы при температурах свыше 1000 К, что предположительно является результатом ограничений квазигармонического приближения (КПП, QHA), используемого при моделировании (см. рис. 6).

Уравнение состояния давление-объем-температура (УС P - V - T). Одновременное измерение давления, объема и температуры является чрезвычайно сложной задачей. Это связано не только с развитием аппаратуры, но и с трудностями получения точных калибровок по давлению и температуре [Fei, Wang, 2000; Miletich et al., 2009]. Мотивация для проведения одновременных измерений P , V , T вытекает из необходимости в обычных УС получить значение для изменения модуля упругости с температурой ($\partial K/\partial T$). Это единственный перекрестный член в корреляции между поведением материала при высоком давлении и высокой температуре. Однако идея термического давления [Anderson, 1995; Holland, Powell, 2011; Angel et al., 2014], по которой общее давление при заданных V и T может быть выражено как сумма двух слагаемых $P(V, T) = P(V, T_{ref}) + P_{th}(T)$, позволяет получить единичное УС из двух отдельных измерений, выполненных при высоком P и высокой T соответственно. Мы провели расчеты по модели термического давления [Holland, Powell, 2011], которые при нормальном давлении дают значения теплового расширения, совпадающие с результатами [Kroll et al., 2012], вместе с параметрами уравнения состояния P - V , равными $K_{0T} = 444$ ГПа и $K' = 4.0$. В качестве проверки этих параметров мы использовали результаты моделирования [Prencipe et al., 2014] при одновременно высоком давлении и высокой температуре. При масштабировании до тех же объемов при высокой T и $P = 0$ (чтобы избежать недостатков квазигармонического приближения при расчетах при высоких T и низких P), расчетные изотермы нашей модели теплового давления неотличимы от результатов моделирования (рис. 7), указывая на то, что параметры УС дают точное описание поведения P - V - T для алмаза в условиях мантии.

ВЫВОДЫ

Новые данные по сжимаемости и прямые измерения упругих свойств алмаза согласуются с величиной объемного модуля $K_{0T} = 444(2)$ ГПа при комнатной температуре и производной по давлению $K' = 4.0$. В сочетании с моделью теплового давления в форме, предложенной Т. Холланд и Р. Пауэллом [Holland, Powell, 2011] с параметрами $\alpha_{V300,0} = 2.672(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\theta_E = 1500$ К, изменение объема алмаза от комнатных условий до давлений и температур, превышающих значения в переходной зоне Земли, описывается в пределах неопределенности, присущей как экспериментальным, так и расчетным данным. Отметим, что это значение K_{0T} для алмаза отличается от недавно предложенного Т.С. Соколовой с соавторами [2013], хотя значение 441.5 ГПа, полученное в этой работе, также было определено из ана-

лиза данных по сжатию, оно явно не согласуется с прямыми измерениями упругих модулей алмаза ультразвуковыми методами и методом рассеяния Бриллюэна.

Для нашего примера оливина в алмазе [Nestola et al., 2011a] неопределенности в параметрах УС алмаза приводят к неопределенности изометного давления не более 0.001 ГПа при низких температурах и 0.008 ГПа при более высоких температурах. Это значительно меньше, чем неопределенности, связанные с неопределенностью в измерении давления во включениях. Поскольку включения в алмазе имеют более высокие коэффициенты сжимаемости и теплового расширения, чем их хозяин, неопределенности в параметрах УС фаз включения дают гораздо больший вклад в неопределенности в расчетных условиях захвата. Например, неопределенность в 1 % в величине объемного модуля оливина приводит к сдвигу изометного давления на 0.03 ГПа, что примерно в 4 раза превышает наши оценки неопределенностей в параметрах УС алмаза. Существует еще одно преимущество относительной нечувствительности расчетных давлений захвата к свойствам алмаза. Влияние примесей, таких как азот или бор, или изменения в изотопном соотношении $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в природных алмазах на объемной модуль упругости является малым, от 438 до 446 ГПа [Gillet et al., 1999]. Таким образом, концентрация этих дефектов или точное изотопное соотношение не вносят значительного вклада в неопределенности расчетных давлений на линии изомеки.

Мы благодарим организаторов за предоставленную возможность принять участие в III Международной конференции по кристаллогенезису и минералогии (г. Новосибирск, сентябрь, 2013 г.) и представить настоящую работу, а также Д. Паскаль (г. Падуя) за помощь в исследовании.

Эта работа финансировалась по ERC Starting Grant № 307322 Fabrizio Nestola.

ЛИТЕРАТУРА

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Литасов К.Д. Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза, MgO, B₂-NaCl, а также Au, Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (2), с. 237—261.

Anderson O.L. Equations of state of solids for geophysics and ceramic science. Oxford, UK, 1995.

Angel R.J. Equations of state // Rev. Miner.: High temperature and high pressure crystal chemistry / Eds. R.M. Hazen, R.T. Downs. Miner. Soc. Amer., Washington, D.C., 2000, p. 37—59.

Angel R.J., Bujak M., Zhao J., Gatta G.D., Jacobsen S.D. Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies // J. Appl. Crystallogr., 2007, v. 40, p. 26—32.

Angel R.J., Gonzalez-Platas J., Alvaro M. EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations // Zeitschrift fuer Kristallographie, 2014a, v. 229, № 5, p. 405—419.

Angel R.J., Mazzucchelli M.L., Alvaro M., Nimis P., Nestola F. Geobarometry from host—inclusion systems: the role of elastic relaxation // Amer. Miner., 2014b, v. 99, p. 2146—2149.

Barron B.J., Barron L., Duncan G. Eclogitic and ultrahigh-pressure crustal garnets and their relationship to Phanerozoic subduction diamonds, Bingara area, New England Fold Belt, eastern Australia // Econ. Geol., 2005, v. 100, p. 1565—1582.

Berman R.G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O—K₂O—CaO—MgO—FeO—Fe₂O₃—Al₂O₃—SiO₂—TiO₂—H₂O—CO₂ // J. Petrol., 1988, v. 29, p. 445—522.

Bhagavantam S., Bhimasenachar J. Elastic constants of diamond // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1946, v. 187, p. 381—384.

Cardona M., Kremer R.K., Sanati M., Estreicher S.K., Anthony T.R. Measurements of the heat capacity of diamond with different isotopic compositions // Solid State Commun., 2005, v. 133, p. 465—468.

Chai M., Brown J.M. Effects of static non-hydrostatic stress on the R lines of ruby single crystals // Geophys. Res. Lett., 1996, v. 23, p. 3539—3542.

Dewaele A., Datchi F., Loubeyre P., Mezouar M. High pressure — high temperature equations of state of neon and diamond // Phys. Rev. B, 2008, v. 77, p. 094106.

Dorogokupets P., Sokolova T., Danilov B., Litasov K. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions // Geodynam. Tectonophys., 2012, v. 3, p. 129—166.

Fei Y. Thermal expansion // Miner. Phys. Crystallogr.: A handbook of physical constants, Amer. Geophys. Union, 1995, p. 29—44.

Fei Y., Wang Y. High-pressure and high-temperature powder diffraction // Rev. Miner. Geochem., 2000, v. 41, p. 521—557.

Gillet P., Richet P., Guyot F., Fiquet G. High-temperature thermodynamic properties of forsterite // J. Geophys. Res.: Solid Earth (1978—2012), 1991, v. 96, p. 11805—11816.

Gillet P., Fiquet G., Daniel I., Reynard B., Hanfland M. Equations of state of ^{12}C and ^{13}C diamond // Phys. Rev. B, 1999, v. 60, p. 14660—14664.

- Grimsditch M., Ramdas A.** Brillouin scattering in diamond // *Phys. Rev. B*, 1975, v. 11, p. 3139.
- Guiraud M., Powell R.** P - V - T relationships and mineral equilibria in inclusions in minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 244, p. 683—694.
- Holland T.J.B., Powell R.** An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *J. Metamorph. Geol.*, 1998, v. 16, p. 309—343.
- Holland T.J.B., Powell R.** An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // *J. Metamorph. Geol.*, 2011, v. 29, p. 333—383.
- Howell D., Wood I.G., Dobson D.P., Jones A.P., Nasdala L., Harris J.W.** Quantifying strain birefringence halos around inclusions in diamond // *Contr. Miner. Petrol.*, 2010, v. 160, p. 705—717.
- Howell D., Wood I.G., Nestola F., Nimis P., Nasdala L.** Inclusions under remnant pressure in diamond: a multi-technique approach // *Eur. J. Miner.*, 2012a, v. 24, p. 563—573.
- Howell D., Piazzolo S., Dobson D.P., Wood I.G., Jones A.P., Walte N., Frost D.J., Fisher D., Griffin W.L.** Quantitative characterization of plastic deformation of single diamond crystals: A high pressure-high temperature (HPHT) experimental deformation study combined with electron backscatter diffraction (EBSD) // *Diamond Relat. Mater.*, 2012b, v. 30, p. 20—30.
- Hurley D., Gilmore R., Banholzer W.** Ultrasonic phase velocity and elastic modulus in isotopically enhanced manufactured diamonds // *J. Appl. Phys.*, 1994, v. 76, p. 7726—7730.
- Isaak D.G., Anderson O.L., Goto T., Suzuki I.** Elasticity of single-crystal forsterite measured to 1700 K // *J. Geophys. Res.*, 1989, v. 94, p. 5895—5906.
- Izraeli E., Harris J., Navon O.** Raman barometry of diamond formation // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, v. 173, p. 351—360.
- Klotz S., Chervin J.-C., Munsch P., Marchand G.L.** Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, v. 42, p. 075413.
- Krishnan R., Chandrasekharan V., Rajagopal E.** The four elastic constants of diamond // *Nature*, 1958, v. 182, p. 518—520.
- Kroll H., Kirfel A., Heinemann R., Barbier B.** Volume thermal expansion and related thermophysical parameters in the Mg, Fe olivine solid-solution series // *Eur. J. Miner.*, 2012, v. 24, p. 935—956.
- McSkimin H., Andreatch P.** Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature // *J. Appl. Phys.*, 1972, v. 43, p. 2944—2948.
- McSkimin H., Bond W.** Elastic moduli of diamond // *Phys. Rev.*, 1957, v. 105, p. 116—121.
- Miletich R., Cinato D., Johanntgen S.** An internally heated composite gasket for diamond-anvil cells using the pressure-chamber wall as the heating element // *High Press. Res.*, 2009, v. 29, p. 290—305.
- Nestola F., Nimis P., Ziberna L., Longo M., Marzoli A., Harris J.W., Manghnani M.H., Fedortchouk Y.** First crystal-structure determination of olivine in diamond: Composition and implications for provenance in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011a, v. 305, p. 249—255.
- Nestola F., Pasqual D., Smyth J.R., Novella D., Secco L., Manghnani M.H., Dal Negro A.** New accurate elastic parameters for the forsterite-fayalite solid solution // *Amer. Mineral.*, 2011b, v. 96, p. 1742—1747.
- Nestola F., Nimis P., Angel R.J., Milani S., Bruno M., Precipe M., Harris J.W.** Olivine with diamond-imposed morphology included in diamond. Syngenesism or protogenesism? // *Int. Geol. Rev.*, 2014, v. 56, p. 1658—1667.
- Nimis P., Grutter H.** Internally consistent geothermometers for garnet peridotites and pyroxenites // *Contr. Miner. Petrol.*, 2010, v. 159, p. 411—427.
- Nye J.F.** Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. Oxford, University Press, 1985.
- Occelli F., Loubeyre P., LeToullec R.** Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa // *Nature Mater.*, 2003, v. 2, p. 151—154.
- Precipe M., Nestola F.** Quantum-mechanical modeling of minerals at high pressures. The role of the Hamiltonian in a case study: the beryl ($\text{Al}_4\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$) // *Phys. Chem. Miner.*, 2005, v. 32, p. 471—479.
- Precipe M., Scanavino I., Nestola F., Merlini M., Civalleri B., Bruno M., Dovesi R.** High-pressure thermo-elastic properties of beryl ($\text{Al}_4\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$) from ab initio calculations, and observations about the source of thermal expansion // *Phys. Chem. Miner.*, 2011, v. 38, p. 223—239.
- Precipe M., Bruno M., Nestola F., Pierre M.D.L., Nimis P.** Toward an accurate ab initio estimation of compressibility and thermal expansion of diamond in the [0, 3000K] temperature, and [0, 30GPa] pressures ranges, at the hybrid HF/DFT theoretical level // *Amer. Mineral.*, 2014, v. 99, p. 1147—1154.

- Prince E., Wooster W.A.** Determinations of elastic constants of crystals from diffuse reflexions of X-rays. III. Diamond // *Acta Crystallogr. Sect. A*, 1953, v. 6, p. 450—454.
- Reeber R.R., Wang K.** Thermal expansion, molar volume and specific heat of diamond from 0 to 3000 K // *J. Electron. Mater.*, 1996, v. 25, p. 63—67.
- Rodriguez-Carvajal J., Gonzalez-Platas J.** Crystallographic Fortran 90 Modules Library (CrysFML): a simple toolbox for crystallographic computing programs // *Commission on Crystallographic Computing of the IUCr Newsletter*, 2003, v. 1.
- Rosenfeld J.L., Chase A.B.** Pressure and temperature of crystallization from elastic effects around solid inclusion minerals? // *Amer. J. Sci.*, 1961, v. 259, p. 519—541.
- Salje E., Wruck B., Thomas H.** Order-parameter saturation and low-temperature extension of Landau theory // *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*, 1991, v. 82, p. 399—404.
- Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J., Hemley R.J., Mao H.-K., Boyd F.R.** Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2000, v. 97, p. 11875—11879.
- Spetsius Z., Belousova E., Griffin W., O'Reilly S.Y., Pearson N.** Archean sulfide inclusions in Paleozoic zircon megacrysts from the Mir kimberlite, Yakutia: implications for the dating of diamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 199, p. 111—126.
- Stoupin S., Shvyd'ko Y.V.** Thermal expansion of diamond at low temperatures // *Phys. Rev. Lett.*, 2010, v. 104, p. 085901.
- Stoupin S., Shvyd'ko Y.V.** Ultraprecise studies of the thermal expansion coefficient of diamond using backscattering X-ray diffraction // *Phys. Rev. B*, 2011, v. 83, p. 104102.
- Thomassot E., Cartigny P., Harris J., Lorand J., Rollion-Bard C., Chaussidon M.** Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (^{13}C , ^{15}N , ^{33}S , ^{34}S) of sulphide inclusions and their host 388 diamonds from Jwaneng (Botswana) // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 282, p. 79—90.
- Vogelgesang R., Ramdas A., Rodriguez S., Grimsditch M., Anthony T.** Brillouin and Raman scattering in natural and isotopically controlled diamond // *Phys. Rev. B*, 1996, v. 54, p. 3989.
- Zhang Y.** Mechanical and phase equilibria in inclusion—host systems // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 157, p. 209—222.
- Zhao J., Angel R.J., Ross N.L.** Effects of deviatoric stresses in the diamond-anvil pressure cell on single-crystal samples // *J. Appl. Crystallogr.*, 2010, v. 43, p. 743—751.
- Zhi-Jan F., Gaung-Fu J., Xiang-Rong C.** First-principle calculations for elastic and thermodynamic properties of diamond // *Commun. Theor. Phys.*, 2009, v. 51, p. 1129—1134.
- Zouboulis E., Grimsditch M., Ramdas A., Rodriguez S.** Temperature dependence of the elastic moduli of diamond: A Brillouin-scattering study // *Phys. Rev. B*, 1998, v. 57, p. 2889.

*Поступила в редакцию
25 марта 2014 г.*