

**ОБРАЗОВАНИЕ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ГРАФИТА
В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ**

Д.В. Нечаев¹, А.Ф. Хохряков^{1,2}

¹ *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

² *Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

Для выяснения условий образования эпигенетических включений графита в природном алмазе проведены эксперименты по высокотемпературной обработке кристаллов природного и синтетического алмаза, содержащих микровключения. Отжиг кристаллов проводили при температурах 700—1100 °С и атмосферном давлении в защитной СО—СО₂ атмосфере при длительности экспериментов от 15 мин до 4 ч. Исходные и отожженные алмазы изучены с помощью оптической микроскопии и КР-спектроскопии. Установлено, что изменение микровключений начинается при 900 °С. Повышение температуры до 1000 °С приводит к появлению вокруг микровключений микротрещин и сильных напряжений в алмазной матрице. Микровключения становятся черными и непрозрачными, что связано с образованием аморфного углерода на границе алмаз—включение. При 1100 °С по микротрещинам от включений формируется упорядоченный графит в виде пластинок гексагональной и округлой формы. Предположено, что процесс внутренней графитизации на микровключениях в природном алмазе происходит по механизму каталитической графитизации, а в синтетическом алмазе — в результате пиролиза углеводородов микровключений. Полученные результаты по образованию микровключений графита в алмазе использованы для оценки температуры кимберлитового расплава на заключительном этапе формирования месторождений алмаза.

Алмаз, эпигенетические включения, графитизация, эксперимент.

**FORMATION OF EPIGENETIC GRAPHITE INCLUSIONS IN DIAMOND CRYSTALS:
EXPERIMENTAL DATA**

D.V. Nechaev and A.F. Khokhryakov

To elucidate the conditions of formation of epigenetic graphite inclusions in natural diamond, we carried out experiments on high-temperature treatment of natural and synthetic diamond crystals containing microinclusions. The crystal annealing was performed in the CO—CO₂ atmosphere at 700–1100°C and ambient pressure for 15 min to 4 h. The starting and annealed diamond crystals were examined by optical microscopy and Raman spectroscopy. It has been established that the microinclusions begin to change at 900°C. A temperature increase to 1000°C induces microcracks around the microinclusions and strong stress in the diamond matrix. The microinclusions turn black and opaque as a result of the formation of amorphous carbon at the diamond–inclusion interface. At 1100°C, ordered graphite in the form of hexagonal and rounded plates is produced in the microcracks. A hypothesis is put forward that the graphitization in natural diamond proceeds by the catalytic mechanism, whereas in synthetic diamond it is the result of pyrolysis of microinclusion hydrocarbons. The obtained data on the genesis of graphite microinclusions in diamond are used to evaluate the temperature of kimberlitic melt at the final stage of formation of diamond deposits.

Diamond, epigenetic inclusions, graphitization, experiment

ВВЕДЕНИЕ

Графит достаточно часто встречается в ксенолитах мантийных пород и в виде включений в алмазе [Harris, 1972; Соболев, 1974]. Наиболее часто графит образует диски и розетки вокруг минеральных или флюидных включений и приурочен к трещинам. В случае, когда включения представлены сульфидами, в трещинах кроме графита присутствует частично раскристаллизованный сульфидный расплав [Harris,

1972; Ефимова и др., 1983]. Не вызывает сомнения, что такой графит образуется в процессе постростовой графитизации [Кухаренко, 1955; Harris, Vance, 1972]. Второй тип включений графита в алмазе — это центральные включения [Буланова и др., 1979; Bulanova, 1995; Glinnemann et al., 2003; Nasdala et al., 2005; Korsakov et al., 2010], которые располагаются в центре роста алмаза, имеют правильную шестиугольную форму и закономерно ориентированы относительно алмаза. Предполагается, что центральные включения графита являются протогенетическими и служат затравками для кристаллов алмаза [Bulanova, 1995; Nasdala et al., 2005]. Графит также часто входит в состав полифазных микровключений природного алмаза. Они особенно характерны для кристаллов алмаза кубического габитуса, алмазов в оболочке и иногда присутствуют в центральных зонах октаэдрических кристаллов [Zedgenizov et al., 2004; Титков и др., 2006; Logvinova et al., 2008]. При большом количестве включений такие кристаллы алмаза приобретают темно-серый или черный цвет. Считается, что микровключения являются сингенетическими, и их состав отражает состав среды кристаллизации природного алмаза.

Тем не менее условия и механизмы, ответственные за образование различных типов включений графита, не совсем ясны. Это относится и к появлению эпигенетических включений графита. Первые исследования образования графита вокруг крупных минеральных включений в природном алмазе были проведены Дж. Харрисом и И. Вэнсом [Harris, Vance, 1972]. Они показали, что внутренняя графитизация алмаза на включениях и по трещинам происходит в вакууме при температуре выше 900 °С. В качестве причины низкотемпературной графитизации алмаза было предположено возможное наличие CO₂ на границе алмаз—включение. Позднее изучено поведение различных по составу минеральных включений в природном алмазе при повышенных давлениях 5—7 ГПа и температурах 1300—2000 °С [Федоров и др., 2006; Чепуров и др., 2008]. В данных работах не установлено образования графита вокруг включений сульфидов, силикатов и оксидов при высоких температурах и высоких давлениях. Исследование влияния высоких температур на графитизацию микровключений в алмазе проведено ранее при температурах выше 1300 °С [Willems et al., 2004; Khokhryakov et al., 2009]. Обнаружено, что вокруг микровключений по трещинам и межзерновым границам образуется высокоупорядоченный графит. Однако такие высокие температуры (1300—1600 °С) вряд ли могли реализоваться на заключительных стадиях формирования алмазных месторождений, поэтому эти эксперименты являются малоинформативными для понимания постростовой истории природного алмаза.

Основной целью настоящей работы было установление минимальных температур, при которых начинается изменение алмаза вокруг микровключений и происходит образование графита. Для выяснения влияния состава газов микровключений на внутреннюю графитизацию алмаза эксперименты были проведены с кристаллами природного и синтетического алмаза. В составе микровключений природного алмаза достаточно часто отмечается наличие H₂O и(или) CO₂ [Schrauder, Navon, 1994; Israeli et al., 2001; Zedgenizov et al., 2004; Klein-BenDavid et al., 2007; Logvinova et al., 2008]. В то же время флюидная фаза микровключений синтетического алмаза из металл-углеродных систем имеет восстановленный характер и представлена в основном метаном и насыщенными углеводородами [Осоргин и др., 1987; Пальянов и др., 1994; Томиленко и др., 1997; Tomilenko et al., 1998]. Таким образом, проведение экспериментов с кристаллами природного и синтетического алмаза было нацелено на установление особенностей поведения микровключений, имеющих как окисленный, так и восстановленный состав.

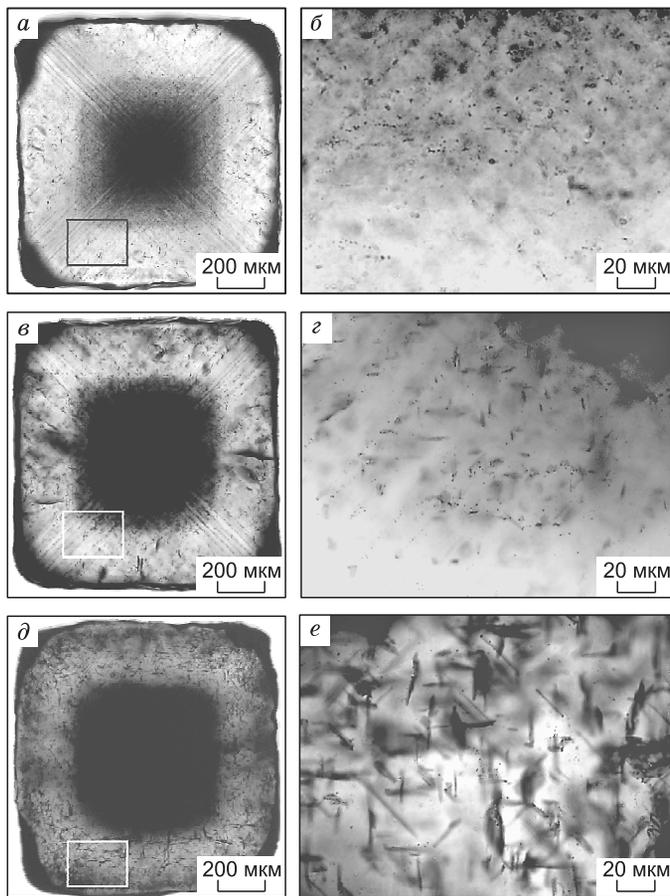
ИСХОДНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для экспериментов использовали кристаллы природного и синтетического алмаза. Кристаллы природного алмаза размером от 0.8 до 1.2 мм из кимберлитовой тр. Удачная (Якутия) имели серый или белый цвет, кубический габитус и содержали многочисленные микровключения. Согласно классификации Ю.Л. Орлова [1984], такие кристаллы относятся к разновидности III. Поверхности кубов неровные и покрыты сложным узором ступенчатых квадратных ямок. Ребра кристаллов усечены узкими округлыми поверхностями тетрагексаэдроидов. Из кристаллов были изготовлены пластины толщиной 0.5—0.6 мм по плоскости (100). Внутреннее строение кристаллов типичное для природных алмазов кубического габитуса. В одних кристаллах микровключения расположены вдоль волокон, ориентированных в направлениях [111]. В других алмазах микровключения образовывали плотное скопление в центре кристалла и формировали зональность по (100) (рис. 1, а).

Кристаллы синтетического алмаза получены методом температурного градиента в системе Fe—Ni—C на многопуансонном аппарате «разрезная сфера» (БАРС) при температурах 1350 и 1550 °С и давлении 5.7 ГПа [Пальянов и др., 1997; Pal'yanov et al., 2010]. Кристаллы алмаза, выращенные при 1350 °С, имели кубооктаэдрический габитус с равномерно развитыми равными гранями {100} и {111}. Размер кристаллов составлял до 4 мм в сечении. Кристаллы, полученные при более высокой температуре 1550 °С, представляли собой крупные октаэдры с равными гранями {111} и острыми вершинами и ребрами размером до 8 мм. Из кристаллов были изготовлены пластины толщиной от 0.6 до 1.0 мм по

Рис. 1. Пластинка из кристалла природного алмаза кубического габитуса с большим количеством микровключений до и после отжига при 1100 °С.

a, б — исходный образец; *в, г* — отжиг в течение 45 мин; *д, е* — отжиг в течение 4 ч. *б, г, е* — увеличенные фрагменты пластинок, отмеченные прямоугольниками.



плоскостям (110) или (100) (рис. 2, *a, в*). Микровключения в образцах синтетического алмаза имеют изометричную или дисковидную форму. Это так называемые дисперсные включения, характерные для кристаллов синтетического алмаза [Shigley et al., 1993, 2002]. В низкотемпературных кристаллах синтетического алмаза микровключения образуют плотные облакообразные скопления в основании кристаллов (см. рис. 2, *б*). В высокотемпературных алмазах размер и плотность скоплений микровключений существенно ниже (см. рис. 2, *г*).

Методами ИК-Фурье и микро-КР-спектроскопии исследованы алмазные пластины в областях скоплений микровключений. Общая концентрация примесного азота в образцах природного алмаза варьирует от 900 до 1060 ppm. Доминирующей формой азотных центров в алмазах являются пары атомов азота в соседних позициях замещения, так называемые А-дефекты (рис. 3, *a*). Концентрация одиночных атомов азота (С-центры) не превышает 10 ppm. Таким образом, данные кристаллы в соответствии с физической классификацией относятся к типу IaA. Наряду с примесными азотными центрами в кристаллах обнаружены дефекты, обусловленные примесью водорода, которые дают на спектрах острые пики с максимумами при 1405 и 3107 см⁻¹. Для ИК-спектров также характерны полосы поглощения, связанные с включениями доломита (730, 879, 1462 см⁻¹), апатита (609 и 1065 см⁻¹) и флогопита (732, 748, 864, 882, 963, 1065 см⁻¹).

Наличие воды в микровключениях определено по присутствию широкой валентной полосы в диапазоне 3200—3400 см⁻¹ и дополнительной деформационной полосы с максимумом при 1659 см⁻¹ (см. рис. 3, *a, б*). Таким образом, кристаллы природного алмаза, используемые в экспериментах, являются типичными для кубических алмазов, содержащих многочисленные микровключения, и подобны кристаллам, описанным ранее [Zedgenizov et al., 2004; Logvinova et al., 2008; Klein-BenDavid et al., 2009; Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011; Скузоватов и др., 2011, 2012].

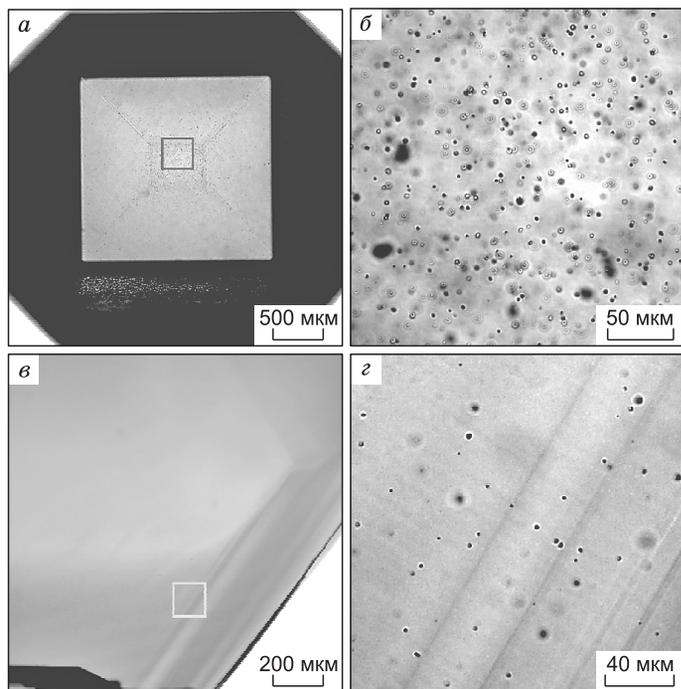


Рис. 2. Пластины из кристаллов синтетического алмаза, выращенных при 1350 °С (*a, б*) и 1550 °С (*в, г*).

б, г — увеличенные фрагменты пластинок, отмеченные прямоугольниками.

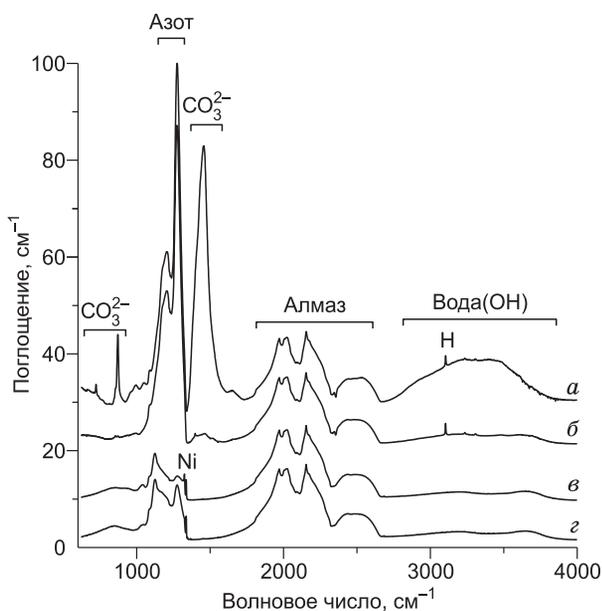


Рис. 3. ИК-спектры кристаллов природного и синтетического алмаза.

a — центральная область кристалла природного алмаза с высокой плотностью микровключений; *б* — внешняя часть кристалла природного алмаза с низкой плотностью микровключений; *в*, *z* — синтетический алмаз, полученный при температурах 1350 и 1550 °С соответственно.

1331 cm^{-1} , обусловленная дефектом Ni в позиции замещения (см. рис. 3, *в*). Алмазы, полученные при более высокой температуре, содержат значительное количество примесного азота в форме А-дефектов (см. рис. 3, *z*). В соответствии с физической классификацией, изученные низко- и высокотемпературные алмазы относятся к типу Ib + IaA. Методами ИК-спектроскопии состав микровключений в синтетическом алмазе не идентифицируется. Ранее в кристаллах синтетического алмаза со значительным количеством мелкодисперсных включений установлено, что твердые фазы в микровключениях представлены гранатом и ортопироксеном [Пальянов и др., 1994]. По данным КР и валометрического анализа микровключения в синтетическом алмазе содержат также углеводороды и метан [Осоргин и др., 1987; Пальянов и др., 1994; Томиленко и др., 1997]. По данным хроматографического анализа состав газов, выделяющихся из микровключений, зависит от температуры дегазации. При температуре 600 °С в составе газа отмечаются H_2O , H_2 , CO_2 и CH_4 [Cherupov et al., 1999], а при 1000 °С — H_2 и CO [Осоргин и др., 1987].

Отсутствие включений графита в исходных алмазах подтверждено спектроскопией комбинационного рассеяния. На КР-спектрах присутствует только одна острая полоса с максимумом при 1332 cm^{-1} , которая соответствует трижды вырожденному фонону первого порядка с симметрией T_{2g} алмаза (рис. 4, *a*).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты по высокотемпературной обработке алмаза проведены в муфельной печи при атмосферном давлении в защитной $\text{CO}-\text{CO}_2$ газовой среде при 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С. При каждой температуре образцы алмаза подвергали стадийному отжигу в течение 15 мин, 30 мин, 1 ч и 4 ч. Для каждой температуры использовали новые образцы природного и синтетического алмаза, которые помещали в графитовый тигель с диаметром рабочего объема 15 мм, высотой 6 мм и толщиной стенок 6.5 мм. Размещение кристаллов в закрытом графитовом тигле позволяло предотвратить алмаз от коррозии поверхности в экспериментах длительностью до 4 ч при температуре до 1100 °С. Вследствие более

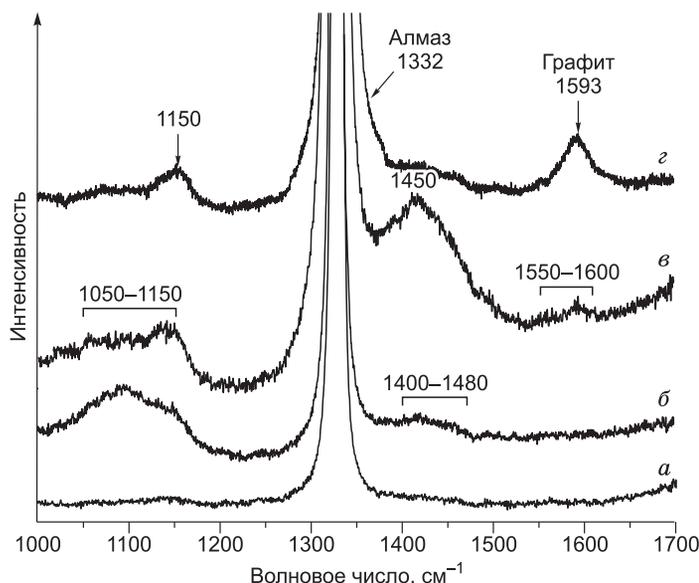


Рис. 4. КР-спектры природного алмаза до и после отжига в течение 4 ч.

a — исходный образец; *б* — 900 °С; *в* — 1000 °С; *z* — 1100 °С.

высокой реакционной способности графита внутри графитового тигля при высокой температуре быстро образовывалась равновесная к алмазу смесь газов CO—CO₂ [Giacobbe, Schmerling, 1983]. Графитовый тигель устанавливали внутри защитного стального тигля для предохранения от быстрого окисления графита. Собранные тигли помещали в разогретую до температуры эксперимента муфельную печь. Отсчет времени отжига начинали с момента, когда температура вновь выходила на заданный режим в рабочей камере. Калибровку муфельной печи и контроль температуры в процессе опыта проводили с помощью хромель-алюмелевой термопары. Скорость нагрева печи после помещения в нее тигля составляла 10 °С/мин. В конце отжига тигель вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 40 °С/мин.

Исходные и отожженные образцы алмаза после каждого эксперимента изучали и фотографировали с использованием поляризационного оптического микроскопа Olympus BX51. Наблюдения проводили в одних и тех же областях алмазных образцов. ИК-спектры поглощения получены с помощью спектрометра Bruker Vertex70 с ИК-микроскопом Hyperion 2000. Для определения концентрации азотных центров применен метод разложения спектра в примесной однофононной области алмаза (1400—1800 см⁻¹) на составляющие компоненты (А- и С-центры) и известные соотношения, связывающие величину коэффициента поглощения с концентрацией соответствующих дефектов [Zaitsev, 2001]. Идентификацию полиморфных модификаций углерода и определение их степени упорядоченности после каждого отжига проводили методом спектроскопии комбинационного рассеивания на многоканальном микроспектрометре Ramanor U1000 (Jobin Yvon), оснащенный ниодимовым лазером Millennia Pro2S на алюмоиттриевом гранате с длиной волны 532.5 нм и мощностью 2 Вт. Возбуждающий пучок лазера фокусировали с помощью линзы объектива Olympus LM Plan FLN 100×/0.80 (с рабочим расстоянием 0.2 мм и апертурой 0.80).

РЕЗУЛЬТАТЫ

При температурах 700 и 800 °С и длительности от 15 мин до 4 ч природный и синтетический алмаз ведут себя одинаково. Графитизация на поверхности алмазов отсутствует. Мелкодисперсные включения и алмаз на границе алмаз—включение оставались без оптических и структурных изменений. Изначально присутствовавшие напряжения и микротрещины вокруг микровключений сохранили свои исходные размеры и форму.

В экспериментах при $T = 900$ °С для большинства образцов алмаза изменений микровключений и структурных преобразований в окружающей их алмазной матрице не установлено. Только в образце природного алмаза с фибриллярным строением после 4 ч отжига микровключения приобрели бурый цвет. На КР-спектре образца в дополнение к алмазному пику при 1332 см⁻¹ присутствуют две слабые широкие полосы в диапазоне 1050—1150 см⁻¹ и 1400—1480 см⁻¹ (см. рис. 4, б). Согласно [Ferrari, Robertson, 2004], данные полосы могут соответствовать полимеру ацетилена в трансконфигурации. В образцах синтетического алмаза вокруг включений металла растворителя размером более 10 мкм обнаружены светлые микротрещины, ориентированные параллельно {111} плоскостям.

При температуре 1000 °С в природном алмазе уже после 15 мин отжига вокруг микровключений появлялись одиночные изометричные или розетки микротрещин. В проходящем поляризованном свете вокруг микровключений наблюдаются ореолы двупреломления, отражающие образование упругих напряжений на границе алмаза с включениями. При увеличении длительности отжига до 1 ч микровключения приобретают бурю окраску, а затем (отжиг 4 ч) становятся черными. В образцах синтетического алмаза изменения микровключений были обнаружены после отжига в течение 1-го ч. От-

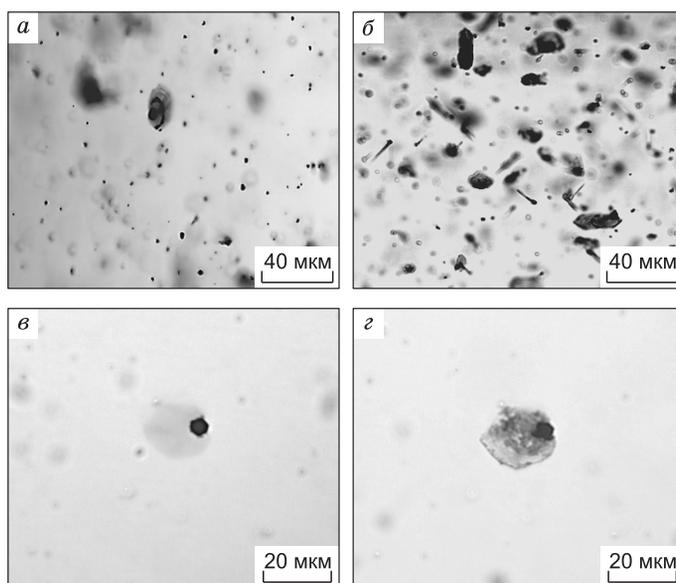


Рис. 5. Включения графита на микровключениях в кристаллах низкотемпературного (а, б) и высокотемпературного (в, г) синтетического алмаза, образовавшиеся после отжига при 1100 °С.

а, в — отжиг в течение 15 мин; б, г — отжиг в течение 4 ч.

дельные микровключения стали черными, и вокруг них формировались непрозрачные черные дисковидные трещины. На КР-спектрах образцов после 4-часового отжига кроме алмазного пика фиксируются широкие полосы в районе 1100, 1450 и 1550—1600 см⁻¹ (см. рис. 4, в). По данным [Ferrari, Robertson, 2004], колебания около 1100 и 1450 см⁻¹ соответствуют трансполиацетилену, слабая широкая полоса в интервале 1550—1600 см⁻¹ объясняется образованием аморфного углерода или нанокристаллического графита.

При температуре 1100 °С природные и синтетические алмазы проявляют себя одинаково. Уже после 15 мин отжига вокруг отдельных микровключений образуются сильные напряжения и розетки микротрещин, ориентированные по плоскостям {111}. По микротрещинам образуются черные изометричные пластинки гексагональной и округлой формы (см. рис. 1, в; 5, а, в). При увеличении длительности отжига до 4 ч количество черных включений значительно возрастает, и алмаз становится почти черным (см. рис. 1, д; 5, б, з). На КР-спектрах присутствуют интенсивная линия алмаза, расположенная при 1332 см⁻¹, и дополнительные широкие полосы с максимумами при 1150 и 1593 см⁻¹, последняя из которых отвечает основной полосе графита (см. рис. 4, з).

ОБСУЖДЕНИЕ

Почти все объяснения о происхождении включений графита в алмазе строятся на том, что графит мог образоваться только в поле своей термодинамической стабильности до или после кристаллизации алмаза. Однако экспериментальные исследования последних лет по кристаллизации алмаза в неметаллических системах показали, что графит может кристаллизоваться в поле термодинамической стабильности алмаза совместно с алмазом или без него [Pal'yanov et al., 1999, 2002; Yamaoka et al., 2000, 2002; Palyanov, Sokol, 2009]. Было показано, что с увеличением *PT*-параметров последовательно реализуются следующие процессы кристаллизации полиморфов углерода [Сокол, Пальянов, 2004; Пальянов и др., 2005]: нуклеация и рост метастабильного графита → нуклеация и рост метастабильного графита + рост алмаза → нуклеация и рост алмаза. Согласно этим данным, совместная кристаллизация графита и алмаза и, соответственно, образование включений графита в алмазе зависят от температуры и давления. Возможность кристаллизации метастабильного графита вместе с алмазом подтверждена также обнаружением на алмазе индукционных поверхностей совместного роста этих фаз [Пальянов и др., 2000]. В работе [Khokhryakov et al., 2009] были определены некоторые условия появления сингенетических включений графита и установлен ряд отличительных особенностей данного типа включений графита. Установлено, что образование включений метастабильного графита в алмазе происходит при температурах 1500—1600 °С. Сингенетические включения графита имеют шестиугольную или округлую форму, при этом напряжения и трещины вокруг включений графита отсутствуют.

Проведенные в настоящей работе экспериментальные исследования позволили также уточнить условия образования эпигенетических включений графита в алмазе. Установлено, что изменение микровключений в природном алмазе начинается при температуре 900 °С. Повышение температуры до 1000 °С приводит к появлению вокруг микровключений розеток светлых микротрещин, ориентированных по плоскостям {111}, и сильных напряжений в алмазной матрице. Микровключения становятся черными и непрозрачными, что связано с образованием аморфного углерода на границе алмаз—включение. При 1100 °С по микротрещинам от включений образуется упорядоченный графит в виде пластинок гексагональной и округлой формы.

Полученные экспериментальные данные представляют интерес в первую очередь для выяснения природных условий образования включений графита в алмазе и оценки температуры кимберлитового расплава на заключительном этапе формирования алмазных месторождений. По разным оценкам [Соболев и др., 1985, 1986; Sparks et al., 2006; Mitchell, 2008] интервалы температуры кристаллизации кимберлитовых и лампроитовых магм в приповерхностных условиях могут составлять от 1200 до 300 °С. Как справедливо отмечали Дж. Харрис и И. Вэнс [Harris, Vance, 1972], если в лабораторном эксперименте в алмазе имеет место внутренняя графитизация при некоторой температуре, то это означает, что до этого алмаз в природных условиях не подвергался воздействию такой температуры при аналогичных давлениях. Согласно полученным нами результатам, внутренняя графитизация алмазов тр. Удачная начинается с температуры 900 °С. Это позволяет утверждать, что температура кимберлитового расплава на заключительном этапе формирования этого месторождения не превышала 900 °С. Полученные оценки хорошо согласуются с результатами исследований включений в оливинах из этого месторождения. Данные по гомогенизации включений в оливинах тр. Удачная дают широкий интервал температур образования оливина от 950—1100 °С [Sobolev et al., 1989] до 700—800 °С [Головин и др., 2007]. Вероятно, температуры 950—1100 °С отражают условия образования фенокристов оливина в магматической камере, а более низкие температуры (700—800 °С) заключительную стадию кристаллизации этого минерала. Отсутствие эпигенетических включений графита в алмазах большинства месторождений может свидетельство-

вать о низкой температуре кристаллизации (менее 900 °С) большинства кимберлитовых и лампроитовых тел. Однако отсутствие в литературе данных по наличию эпигенетических включений графита в алмазе может быть и следствием того, что основное внимание исследователей, как правило, направлено на изучение сингенетичных включений, которые дают информацию об условиях образования алмаза. Данные по эпигенетическим включениям обычно не приводятся.

Наличие аморфного углерода и графита в природном алмазе из некоторых месторождений свидетельствует о возможности реализации в ряде случаев более высокой температуры (> 900 °С). Так, в работе [Rubanova, Garanin, 2009] приводится описание графита по трещинам вокруг флюидных микровключений из алмазов тр. Юбилейная. Используя результаты, полученные в нашей работе, можно сделать вывод, что алмазы тр. Юбилейная подвергались воздействию температуры выше 1000 °С при низком внешнем давлении. Другим интересным примером высокотемпературного воздействия на природный алмаз являются алмазы из северных россыпей Якутской алмазоносной провинции. Коренной источник этих алмазов до сих пор не установлен и является предметом дискуссий [Афанасьев и др., 1998; Sobolev et al., 1999; Зинчук, Коптиль, 2003; Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011]. Среди этих алмазов широко распространены алмазы V и VII разновидностей по классификации Ю.Л. Орлова [1984]. В работах [Чепуров и др., 1994; Афанасьев и др., 2000; Томиленко и др., 2001] отмечается наличие во включениях и трещинах в алмазе аморфного углерода и графита. Учитывая результаты настоящей работы, можно сказать, что алмазы из россыпей северо-востока Сибирской платформы образовывались при более высокой температуре по сравнению с большинством известных на Сибирской платформе кимберлитовыми телами.

Полученные результаты работы позволяют высказать некоторые соображения по поводу механизма низкотемпературной внутренней графитизации алмаза. Согласно существующим экспериментальным данным, графитизация алмаза в глубоком вакууме начинается не ниже 1150 °С и протекает с очень низкой скоростью. Так, в работе [Butenko et al., 2000] установлено, что при 1150 °С за 3 ч на поверхности алмаза образуются лишь небольшие островки с графитовой структурой, которые фиксируются только на просвечивающем электронном микроскопе. С повышением температуры интенсивность графитизации в инертной среде постепенно увеличивается и заметно проявляется при температурах выше 1600 °С [Evans, 1979].

Таким образом, установленная нами низкотемпературная графитизация на микровключениях в алмазе в интервале температур 900—1100 °С не может быть объяснена с позиции истинной графитизации алмаза. Ранее в ряде работ было установлено, что в атмосфере, содержащей кислород (или другой окислитель), графитизация алмаза может начинаться уже при 500—600 °С [Matsumoto et al., 1977; Evans, 1979; Hansen et al., 1989]. Этот процесс получил название каталитической графитизации и был рассмотрен ранее [Phaal, 1965; Evans, 1979]. При окислении алмаза кислородом (или другим окислителем) К. Фаал выделяет три последовательные реакции, протекающие на поверхности алмаза: хемосорбция кислорода на поверхности алмаза; распад кислород-углеродных групп с образованием аморфного углерода и прямое окисление аморфного углерода до СО и СО₂. При малом количестве (или малой концентрации) окислителя реакция окисления проходит не до конца, и на поверхности алмаза сохраняется пленка аморфного углерода, которая может рекристаллизоваться в упорядоченный графит.

В составе микровключений природного алмаза обычно фиксируется наличие воды и(или) углекислоты [Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et al., 2001]. В кристаллах природного алмаза, использованных в наших исследованиях, также зафиксировано наличие воды. Известно, что вода и углекислота при пониженных давлениях являются хорошими окислителями алмаза [Руденко и др., 1979]. По-видимому, именно с их присутствием связана графитизация вокруг микровключений в природном алмазе. Примечателен факт, что графитизация вокруг крупных включений, установленная ранее в работе [Harris, Vance, 1972], также начинается при температуре выше 900 °С. Это может быть связано с возможным наличием СО₂ на границе алмаз—включение [Harris, Vance, 1972] или же присутствием во включении водосодержащих минералов, таких как флогопит [Соболев и др., 2009].

В кристаллах синтетического алмаза, полученных в металл-углеродных системах, флюидная фаза микровключений имеет восстановленный состав. Она представлена смесью сжиженных газов СО, Н₂, N₂ [Осоргин и др., 1987; Томиленко и др., 1997] и насыщенными углеводородами-алканами [Пальянов и др., 1994; Sherigov et al., 1999]. Поэтому механизм каталитической графитизации с участием окислителей в этом случае не может быть применим. Появление графита на микровключениях в синтетическом алмазе может быть вызвано хорошо известным процессом пиролиза углеводородов с образованием свободного углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально показано, что при атмосферном давлении графитизация на микровключениях в алмазе начинается при температуре 900 °С. Включения высокоупорядоченного графита

та образуются при 1100 °С. В отличие от сингенетических включений графита эпигенетические включения всегда сопровождаются трещинами и сильными напряжениями окружающего алмаза. Исходя из полученных данных, следует, что наличие графита вокруг включений в природном алмазе может являться показателем воздействия на алмаз относительно высоких температур (более 1100 °С) в приповерхностных условиях. При этом графитизация алмаза происходит по каталитическому механизму.

Авторы выражают искреннюю признательность Ю.Н. Пальянову, Ю.М. Борздову, А.Г. Соколу и И.Н. Куприянову за помощь в работе и критические замечания.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 31.

ЛИТЕРАТУРА

Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Полигенез алмазов в связи с проблемой коренных источников россыпей северо-востока Сибирской платформы // ДАН, 1998, т. 361, № 3, с. 366—369.

Афанасьев В.П., Елисеев А.П., Надолинный В.А., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И., Рылов Г.М., Томиленко А.А., Горайнов С.В., Юрьева О.П., Сонин В.М., Чепуров А.И. Минералогия и некоторые вопросы генезиса алмазов V и VII разновидностей (по классификации Ю.Л. Орлова) // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология, 2000, т. 5, № 10, с. 79—97.

Буланова Г.П., Варшавский А.В., Лескова Н.В., Никишова Л.В. О «центральных» включениях в природном алмазе // Докл. АН СССР, 1979, т. 224, № 3, с. 261—269.

Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П. Расплавные включения во вкрапленниках оливина из неизмененных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): некоторые аспекты эволюции кимберлитовых магм на поздних стадиях кристаллизации // Петрология, 2007, т. 15, № 2, с. 178—195.

Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Зап. ВМО, 1983, № 3, с. 300—310.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Араухо Д., Гриффин В.Л. Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1649—1664.

Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М., Недра-Бизнес-центр, 2003, 603 с.

Кухаренко А.А. Алмазы Урала. М., Госгеолтехиздат, 1955, 515 с.

Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П., Соболев Н.В. Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1634—1648.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М., Наука, 1984, 264 с.

Осоргин Н.Ю., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И., Шугурова Н.А. Включения сжиженных газов в кристаллах алмаза // Докл. АН СССР, 1987, т. 293, № 5, с. 1214—1217.

Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Дорошев А.М., Томиленко А.А., Соболев Н.В. Включения в синтетическом алмазе // ДАН, 1994, т. 338, № 1, с. 78—80.

Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Гусев В.А., Рылов Г.М., Соболев Н.В. Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (5), с. 882—906.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Пальянова Г.А., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза и графита в СОН флюиде при *P-T* параметрах природного алмазообразования // ДАН, 2000, т. 375, № 3, с. 384—388.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1290—1303.

Руденко А.П., Кулакова И.И., Штурман В.Л. Окисление природного алмаза // Новые данные о минералах СССР. Вып. 28. М., Наука, 1979, с. 105—125.

Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Купер К.Э. Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутия) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 107—121.

Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. Состав среды кристаллизации алмазов в «оболочке» из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (11), с. 1556—1571.

Соболев А.В., Соболев Н.В., Смит К.Б., Кононкова Н.Н. Новые данные по петрологии оливинных лампроитов Западной Австралии по результатам исследования магматических включений в оливинах // Докл. АН СССР, 1985, т. 284, № 1, с. 196—201.

- Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
- Соболев Н.В., Харьков А.Д., Похиленко Н.П.** Кимберлиты, лампроиты и проблема состава верхней мантии // Геология и геофизика, 1986 (7), с. 18—28.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С.** Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1588—1606.
- Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных *P, T* параметрах. Часть 2. Особенности процессов алмазообразования (аналитический обзор экспериментальных данных) // Геохимия, 2004, № 11, с. 1157—1172.
- Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Гасанов М.Д., Седова Е.А., Самосоров Г.Г.** Минеральные микровключения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным электронной микроскопии // ДАН, 2006, т. 410, № 2, с. 255—258.
- Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Похиленко Л.Н., Шебанин А.П.** Летучие компоненты в верхней мантии (по данным изучения флюидных включений) // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (1), с. 276—285.
- Томиленко А.А., Рагозин А.А., Шацкий В.С., Шебанин А.П.** Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // Докл. РАН, 2001, т. 378, № 6, с. 802—805.
- Чепуров А.И., Томиленко А.А., Шебанин А.П., Соболев Н.В.** Флюидные включения в алмазах из россыпей Якутии // ДАН, 1994, т. 336, № 5, с. 662—665.
- Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Логвинова А.М., Чепуров А.А.** Температурные воздействия на сульфидные включения в алмазах (по экспериментальным данным) // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (10), с. 978—983.
- Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев В.И.** Экспериментальное изучение высокобарического воздействия на силикатные и оксидные включения в алмазах // Геохимия, 2006, № 10, с. 1132—1136.
- Bulanova G.P.** The formation of diamond // *J. Geochem. Explor.*, 1995, v. 53, p. 1—23.
- Butenko Y.V., Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Kolomichuk V.N., Stankus S.V., Khairulin R.A., Se-gall B.** Kinetics of graphitization of dispersed diamonds at “low” temperatures // *J. Appl. Phys.*, 2000, v. 88, p. 4380—4388.
- Chepurov A.I., Fedorov I.I., Sonin V.M., Tomilenko A.A.** Experimental study of intake of gases by diamonds during crystallization // *J. Cryst. Growth*, 1999, v. 198, p. 963—967.
- Evans T.** Changes produced by high temperature treatment of diamond // *The properties of diamond* / Ed. J.E. Field. Academic Press, London, 1979, p. 403—424.
- Ferrari A.C., Robertson J.** Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 2004, v. 362, p. 2477—2512.
- Giacobbe F.W., Schmerling D.W.** Production of carbon monoxide from carbon and carbon dioxide in a plasma arc reactor // *Plasma Chem. Plasma Proces.*, 1983, v. 3, p. 383—392.
- Glinemann J., Kusaka K., Harris J.W.** Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond // *Zeit. Kristall.*, 2003, v. 218, p. 733—739.
- Hansen J.O., Copperthwaite R.G., Derry T.E., Pratt J.M.** A tensiometric study of diamond (111) and (110) faces // *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, v. 130, p. 347—358.
- Harris J.W.** Black material on mineral inclusions and in internal fracture planes in diamond // *Contr. Miner. Petrol.*, 1972, v. 35, p. 22—33.
- Harris J.W., Vance E.R.** Induced graphitization around crystalline inclusions in diamond // *Contr. Miner. Petrol.*, 1972, v. 35, p. 227—234.
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.** Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 187, p. 323—332.
- Khokhryakov A.F., Nechaev D.V., Sokol A.G., Palyanov Y.N.** Formation of various types of graphite inclusions in diamond: experimental data // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 683—689.
- Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O.** Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and evolution of diamond-forming fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 723—744.
- Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri Er.H., Kaminsky F.V., Sobolev N.V., Navon O.** High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds—a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 648—659.

Korsakov A.V., Perraki M., Zedgenizov D., Bindi L., Vandenaabeele P., Suzuki A., Kagi H. Diamond-graphite relationships in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan // *J. Petrol.*, 2010, v. 51, p. 763—783.

Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 317—331.

Matsumoto S., Kanda H., Sato Y., Setaka N. Thermal desorption spectra of the oxidized surfaces of diamond powders // *Carbon*, 1977, v. 15, p. 299—302.

Mitchell R.H. Petrology of hypabyssal kimberlites: relevance to primary magma compositions // *J. Volcan. Geoth. Res.*, 2008, v. 174, p. 1—8.

Nasdala L., Hofmeister W., Harris J.W., Glinnemann J. Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps // *Amer. Miner.*, 2005, v. 90, p. 745—748.

Pal'yanov Y.N., Sokol A.G. The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 690—700.

Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.

Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamond in the Earth's mantle: an experimental study // *Lithos*, 2002, v. 60, № 3—4, p. 145—159.

Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Cryst. Growth Des.*, 2010, v. 10, p. 3169—3175.

Phaal C. Surface studies of diamond // *Ind. Diamond Rev.*, 1965, v. 25, p. 486—488.

Rubanova E.V., Garanin V.K. Multiple-stage diamond formation in the Yubileynaya pipe of the Yakutian kimberlite province // *Abstr. XXVI Int. conf. «Geochemistry of magmatic rocks»*, Onti GEOKHI, 2009, p. 122—124.

Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 761—771.

Shigley J.E., Fritsch E., Koivula J.I., Sobolev N.V., Malinovsky I.Y., Pal'yanov Y.N. The gemological properties of Russian gem-quality synthetic yellow diamond // *Gems Gemol.*, 1993, v. 29, № 4, p. 228—248.

Shigley J.E., Abbaschian R., Clarke C. Gemesis laboratory-created diamonds // *Gems Gemol.*, 2002, v. 38, p. 301—309.

Sobolev A.V., Sobolev N.V., Smith C.B., Dubessy J. Fluid and melt compositions in lamproites and kimberlites based on the study of inclusions in olivine // *Kimberlites and related rocks: their composition, occurrence, origin and emplacement* / Eds. J. Ross, A.L. Jaques, J. Ferguson, D.H. Green, S.Y. O'Reilly, R.V. Danchin, A.J.A. Janse. Sydney, Blackwell Scientific Publications, 1989, p. 220—241.

Sobolev N.V., Yefimova E.S., Koptil V.I. Mineral inclusions in diamonds in the northeast of the Yakutian diamondiferous province // *Proc. VIIth Inter. kimberlite conf.*, University of Cape Town, South Africa, April 11—17, 1998. V. II. Cape Town, 1999, p. 816—822.

Sparks R.S.J., Baker L., Brown R.J., Field M., Schumacher J., Stripp G., Walters A. Dynamical constraints on kimberlite volcanism // *J. Volcan. Geoth. Res.*, 2006, v. 155, p. 18—48.

Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Pal'yanov Yu.N., Shebanin A.P., Sobolev N.V. Hydrocarbon inclusions in synthetic diamonds // *Eur. J. Miner.*, 1998, v. 10, p. 1135—1141.

Willems B., De Corte K., Van Tendeloo G. Why does polycrystalline natural diamond turn black after annealing? // *Physica Status Solidi A*, 2004, v. 201, p. 2486—2491.

Zaitsev A.M. Optical properties of diamond. Data handbook. Berlin, Springer Verlag, 2001, 502 p.

Zedgenizov D.A., Kagi H.K., Shatsky V.S., Sobolev N.V. Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // *Miner. Mag.*, 2004, v. 68, p. 61—73.

Yamaoka S., Kumar M.S.D., Akaishi M., Kanda H. Reaction between carbon and water under diamond-stable high pressure and high temperature conditions // *Diamond Relat. Mater.*, 2000, v. 9, № 8, p. 1480—1486.

Yamaoka S., Kumar M.S.D., Kanda H., Akaishi M. Thermal decomposition of glucose and diamond formation under diamond-stable high pressure-high temperature conditions // *Diamond Relat. Mater.*, 2002, v. 11, № 1, p. 118—124.