

Б. А. МАЛЬКОВ, А. М. АСХАБОВ

**ЭПИТАКСИЧЕСКИЕ СРАСТАНИЯ — ИНДИКАТОР  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРИРОДНОГО СИНТЕЗА  
АЛМАЗА**

*(Представлено академиком Д. С. Коржинским 3 VI 1974)*

Термодинамические параметры, при которых синтезируется искусственный алмаз, варьируют в широком интервале давлений и температур в пределах области его устойчивости и метастабильного состояния (<sup>1, 2</sup>).

Условия, при которых кристаллизуется алмаз в кимберлитовой магме, неизвестны, и все наши представления об этих условиях основаны на более или менее вероятных предположениях, учитывающих взаимоотношения алмазов с другими минералами (<sup>3</sup>).

В алмазе установлены сингенетические включения оливина, хромшпинелида, пиропа, диопсида и хромдиопсида, энстатита, рутила, коэсита, графита, пирита, пирротина и нентландита (<sup>4, 6</sup>). Ряд протомогматических кимберлитовых минералов (флогопит, апатит, пикроильменит) неизвестны в качестве включений в алмазах, что свидетельствует об относительно более высокой (выше 1200°С) температуре образования алмаза (<sup>3</sup>).

Значительная доля сингенетических включений оливина, хромшпинелида, пиропа, диопсида и энстатита находится в эпитаксическом срастании с алмазом (<sup>5, 6</sup>). При этом наблюдается совмещение наиболее важных рядов и плоскостей решеток, изменение внешнего облика включений, связанное с воздействием активной подложки, и проявление в качестве плоскостей срастаний наиболее важных габитусных граней.

Замечено, что непосредственно вблизи включений оливина, хромшпинелида и пиропа в алмазе всегда наблюдаются напряжения (<sup>1, 6</sup>). Вокруг включений алмаза в алмазе такие напряжения отсутствуют.

Для закономерных вростков пиропа, хромшпинелида и энстатита в алмазе установлены определенные структурно-геометрические законы срастания, основанные на структурном подобии и «размерном» соответствии срастающихся плоских сеток (<sup>5, 6</sup>). Структурно-геометрический анализ срастающихся плоских сеток алмаза и включений в одних случаях (пироп, оливин, энстатит) позволил установить (<sup>5</sup>) лишь одномерное подобие, заключающееся в совмещении сходных по геометрии ребер кремнекислородных и углеродных тетраэдров в структуре силикатов и алмаза; в других случаях (оливин, хромшпинелид) наряду с одномерным наблюдалось и двухмерное подобие срастающихся плоских сеток. Для оливина отмечалось также совмещение плоских кремнекислородных сеток с углеродными тетраэдрами в структуре алмаза (<sup>5</sup>).

Минерогеническая роль явлений эпитаكсии заключается в следующем. В момент образования эпитаксических срастаний минеральных включений с алмазом сходство параметров срастающихся плоских сеток и кристаллографических направлений было максимальным. Неравномерное расширение структуры алмаза и минеральных включений в нем при снятии громадных давлений и снижении температуры должно привести к увеличению различий в параметрах решеток и возникновению тех напряжений, которые мы наблюдаем вокруг включений.

Знание закономерностей эпитаксических срастаний алмаза и конкретного минерального включения (хромшпинелида, оливина и др.), констант

сжимаемости минералов и коэффициентов их теплового расширения позволяет теоретически рассчитать ту область давлений и температур, где сходство параметров плоских сеток будет наибольшим, т. е. предсказать термодинамические условия синтеза алмаза в кимберлитовой магме.

Такие расчеты были выполнены нами для эпитаксических срастаний алмаза с оливином и хромшпиннелидом, так как закономерности этих срастаний хорошо изучены (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>) и есть удовлетворительные константы для идентичных или наиболее близких по составу минералов (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>).

При расчетах были сделаны некоторые допущения. Известно, что хромиты, включенные в алмаз, содержат более 80% Cr-компонента при гарьюрующем (0,30—0,97) отношении Fe/(Fe+Mg) (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>), а оливины относятся к железистым форстеритам Fo 90—95% (<sup>6</sup>). Однако авторам пришлось воспользоваться физическими константами предельного хромита и магнезиохромита в первом случае и константами чистого форстерита во втором. При расчетах принималось, что в момент образования эпитаксических срастаний алмаза с хромитом и алмаза с оливином различия в параметрах срастающихся плоских сеток отсутствовали и дефект псевдоравенств равнялся нулю.

Для расчета термодинамических условий кристаллизации алмазов в кимберлитовой магме удобнее всего использовать эпитаксические срастания алмаза с хромшпиннелидом и оливином. Это объясняется относительным постоянством их химического состава и рентгенометрических параметров. Вместе с тем, срастание происходит по плоским сеткам некоторых граней с высокой ретикулярной плоскостью. Так, у хромшпиннелида и алмаза нередко отмечается совмещение одной из плоскостей октаэдра. При этом наблюдается псевдоравенство  $2d_{[011]_{\text{алм}}} \approx 3d_{[112]_{\text{хр}}}$ , где  $d_{[011]_{\text{алм}}} = 5,04 \text{ \AA}$ ,  $d_{[112]_{\text{хр}}} = 3,4 \text{ \AA}$  и дефект псевдоравенства  $\Delta = 0,14 \text{ \AA}$ , т. е.  $\sim 1,5\%$  (<sup>5</sup>). Дефект псевдоравенства свидетельствует о некотором расширении решетки хромшпиннелида по отношению к решетке включающего его алмаза. В момент образования эпитаксического срастания его решетка была относительно сильнее сжата, чем решетка алмаза.

Знание констант теплового расширения и сжимаемости минералов (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>) позволяет рассчитать давление и температуру в момент образования эпитаксического срастания, если известен один из этих параметров.

Сжимаемость минералов определяется формулой  $(V_0 - V)/V_0 = \beta P$ , где  $V_0$  — начальный объем,  $V$  — объем при давлении  $P$ ,  $\beta$  — сжимаемость в обратных мегабарах.

Тепловое расширение минералов определяется формулой  $l = l_0(1 + \alpha \Delta T)$ , где  $l_0$  — начальная длина,  $l$  — длина при температуре  $T$ ,  $\alpha$  — коэффициент теплового линейного расширения.

Для вышеприведенного псевдоравенства формула для определения давления имеет вид

$$P = \frac{3d_{[112]_{\text{хр}}} - 2d_{[011]_{\text{алм}}}}{3d_{[112]_{\text{хр}}}\beta_{\text{хр}} - 2d_{[011]_{\text{алм}}}\beta_{\text{алм}}}$$

Чтобы дефект псевдоравенства стал равным нулю при обычной температуре, необходимо давление в 6 кбар. При 1000—1700° и атмосферном давлении дефект псевдоравенства возрастет за счет более сильного теплового расширения хромшпиннелида. Чтобы устранить этот дефект при таких высоких температурах, необходимы давления порядка 45—58 кбар (см. табл. 1), которые зависят не только от температуры, но и от состава хромшпиннелида. Для срастания алмаза с магнезиохромитом нужны более низкие давления (45—54 кбар), чем для срастания с собственно хромитом (50—58 кбар).

Рассмотрим наиболее распространенные типы эпитаксических срастаний алмаза с оливином. Для одного типа срастаний наблюдается совмеще-

Таблица 1

Термодинамические условия возможного образования эпитаксических сростаний алмаза с хромитом и оливином и исходные физические константы для их расчета

| Минерал                          | Константы минералов |                      |                              |                |                | Условия эпитаксии |            |
|----------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|----------------|----------------|-------------------|------------|
|                                  | $a_0$ , Å           | $\alpha$ , %         | $\beta$ , Мбар <sup>-1</sup> | $\Delta_0$ , Å | $\Delta T$ , Å | $T$ , °C          | $P$ , кбар |
| FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 8,35                | 1,18                 | 0,49                         | 0,137          | 0,187          | 1700              | 57,73      |
|                                  | —                   | 1,00                 | —                            | —              | 0,180          | 1500              | 55,66      |
|                                  | —                   | 0,83                 | —                            | —              | 0,175          | 1300              | 54,35      |
|                                  | —                   | 0,67                 | —                            | —              | 0,165          | 1100              | 51,14      |
|                                  | —                   | 0,53                 | —                            | —              | 0,161          | 1000              | 50,13      |
| MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 8,32                | 1,43                 | 0,49                         | 0,101          | 0,176          | 1700              | 54,44      |
|                                  | —                   | 1,2                  | —                            | —              | 0,169          | 1500              | 52,45      |
|                                  | —                   | 1,0                  | —                            | —              | 0,160          | 1300              | 49,84      |
|                                  | —                   | 0,83                 | —                            | —              | 0,148          | 1100              | 46,00      |
|                                  | —                   | 0,73                 | —                            | —              | 0,143          | 1000              | 44,70      |
| Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> | 10,22 *             | 2,73                 | 0,77                         | 0,133          | 0,341          | 1700              | 54,58      |
|                                  | —                   | 2,35                 | —                            | —              | 0,314          | 1500              | 50,41      |
|                                  | —                   | 2,00                 | —                            | —              | 0,289          | 1300              | 46,68      |
|                                  | —                   | 1,63                 | —                            | —              | 0,259          | 1100              | 41,91      |
|                                  | —                   | 1,43                 | —                            | —              | 0,244          | 1000              | 39,60      |
| Алмаз **                         | 3,5568              | 5,7·10 <sup>-6</sup> | 0,18                         | —              | —              | —                 | —          |

\* Параметр решетки оливина  $b$  и коэффициент теплового линейного расширения в направлении [010].

\*\* Тепловой коэффициент линейного расширения алмаза в интервале 1100—1700° К — в град<sup>-1</sup> (°).

ние плоскости (111) алмаза и (010) оливина, а также совпадение направлений [011] алмаза и [101] оливина (<sup>5</sup>). В этом случае имеют место псевдоравенство  $\frac{1}{2}d_{[011]}^{\text{алм}} \approx \frac{1}{3}d_{[101]}^{\text{ол}}$ , где  $\frac{1}{2}d_{[011]}^{\text{алм}} = 2,52$  Å,  $\frac{1}{3}d_{[101]}^{\text{ол}} = 2,55$  Å и дефект псевдоравенства  $\Delta = 0,03$  Å (~1,2%), свидетельствующий о некотором расширении решетки оливина по отношению к алмазу.

Для приведенного псевдоравенства формула для определения давления имеет вид

$$P = \frac{\frac{1}{3}d_{[101]}^{\text{ол}} - \frac{1}{2}d_{[011]}^{\text{алм}}}{\frac{1}{3}d_{[101]}^{\text{ол}}\beta_{\text{ол}} - \frac{1}{2}d_{[011]}^{\text{алм}}\beta_{\text{алм}}}$$

Для второго типа эпитаксических сростаний алмаза и оливина наблюдается совмещение плоских сеток (001) алмаза и (001) оливина (<sup>5</sup>). Здесь происходит совпадение ребер и вершин кремнекислородных тетраэдров с углеродными цепочками С—С в структуре алмаза по направлению [011]. Для включений оливина, находящихся в такой ориентировке относительно алмаза, характерен необычный кристаллографический облик. В данном случае наблюдается псевдоравенство вида  $2d_{[110]}^{\text{алм}} \approx d_{[010]}^{\text{ол}}$ , где  $2d_{[110]}^{\text{алм}} = 10,08$  Å и  $d_{[010]}^{\text{ол}} = 10,22$  Å, а дефект псевдоравенства  $\Delta = 0,13$  Å (~1,2%). Формула для определения давления имеет вид

$$P = \frac{d_{[010]}^{\text{ол}} - 2d_{[110]}^{\text{алм}}}{d_{[010]}^{\text{ол}}\beta_{\text{ол}} - 2d_{[110]}^{\text{алм}}\beta_{\text{алм}}}$$

Чтобы ликвидировать дефект псевдоравенств при обычной температуре, для обоих типов эпитаксических сростаний необходимо давление 20 кбар, а при высоких температурах для ликвидации возрастающего при нагреве дефекта необходимы уже давления 40—55 кбар, практически совпадающие при расчетах по обеим формулам (табл. 1).

Вышеприведенные расчеты выполнены в предположении, что, исходя из парагенезиса, нам примерно известен температурный интервал (1200—

1700°) образования эпитаксических сростаний алмаза с хромитом и оливином. Чтобы найти условия кристаллизации алмаза в кимберлитовой магме, достаточно установить  $P$ — $T$ -координаты точек пересечения вариационных линий, отвечающих условиям возможного образования эпитаксических сростаний алмаза с хромитом и оливином, с линией равновесия графит — алмаз на диаграмме фазового состояния углерода (рис. 1).

Для системы алмаз — хромит эти координаты 56 кбар и 1500°, для системы алмаз — магнезиохромит 46 кбар и 1100°. Можно полагать, что синтез алмаза в кимберлитовой магме происходит в некотором интервале давлений (46—56 кбар) и температур (1100—1500°). Рассчитанные нами значения температуры образования алмаза почти совпадают с оценкой температуры кристаллизации алмаза, выполненной по двупироксеновому геотермометру <sup>(11)</sup>. Нижний предел температур оценивался в  $1150 \pm 50^\circ$  по двупироксеновой ассоциации в одном алмазе. Верхний предел по преобладанию дунит-гарцбургитовой ассоциации, с наиболее пизкой железистостью минералов, предполагался в 1400°.

Линия условий, благоприятных для эпитаксии в системе алмаз — оливин, не пересекает линию равновесия алмаз — графит и находится целиком в области метастабильного алмаза, проходя субпараллельно линии равновесия. В точке с координатами 55 кбар и 1700° в метастабильной области условия теоретически благоприятны для образования эпитаксических сростаний алмаза одновременно с оливином и магнезиохромитом.

Условия кристаллизации системы алмаз — оливин не должны существенно отличаться от найденных для системы алмаз — хромит, так как в одном алмазе нередко присутствуют различные комбинации включений: хромит — оливин, хромит — гранат, оливин — гранат, оливин — энстатит, оливин — гранат — хромдиоксид <sup>(12)</sup>.

Удовлетворительный расчет термодинамических условий кристаллизации алмаза в кимберлитовой магме показывает, что эпитаксические сростания могут быть использованы как принципиально новый вид геобарометра и геотермометра для расшифровки термодинамических условий процессов минералообразования.

Институт геологии  
Комп. филиала Академии наук СССР  
Сыктывкар

Поступило  
30 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. Л. Орлов, Минералогия алмаза, «Наука», 1973. <sup>2</sup> Л. Ф. Верещагин и др., ДАН, т. 206 № 1 (1972). <sup>3</sup> В. С. Соболев, Геология и геофизика, № 1 (1960). <sup>4</sup> I. W. Harris, Industr. Diamond Rev., v. 28, № 334 (1968). <sup>5</sup> С. И. Фуртергендлер, В. А. Франк-Каменецкий, Рентгенография минерального сырья, № 4 (1964). <sup>6</sup> Дж. У. Гаррис, Р. К. Генрикс, Г. О. А. Мейер, Рост кристаллов, т. 7, ч. 1, 1967. <sup>7</sup> Справочник физических констант горных пород, М., 1969. <sup>8</sup> Большая Советская Энциклопедия, т. 1, 1970, стр. 451. <sup>9</sup> Н. В. Соболев, А. И. Боткунов и др., Зап. Всесоюз. мин. общ., ч. 100, в. 5 (1971). <sup>10</sup> Н. О. А. Мейер, F. R. Boyd, Geochim. et cosmochim. acta, № 11 (1972). <sup>11</sup> Н. В. Соболев, Автореф. докт. дисс., М., 1971. <sup>12</sup> Н. В. Соболев и др., ДАН, т. 192, № 6 (1970).

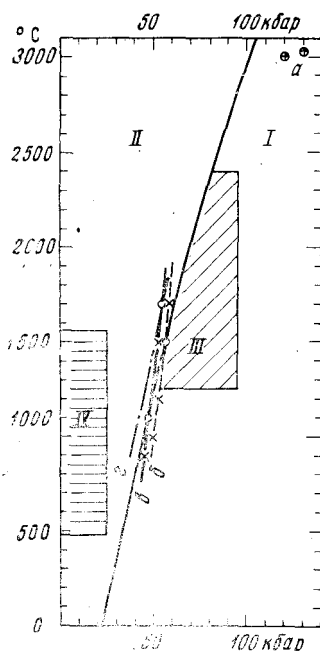


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния углерода. I — стабильный алмаз и метастабильный графит; II — стабильный графит и метастабильный алмаз; III — область образования алмаза с использованием металлов; IV — область экспериментов по синтезу алмазов при низком давлении, а — точки, соответствующие условиям опытов по прямому превращению графита в алмаз; б — вариационные линии условий, благоприятных для эпитаксических сростаний алмаза с хромитом (б), с магнезиохромитом (в) и с оливином (г)