ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2021, том 498, № 1, с. 42–45

ГЕОХИМИЯ

УДК 548.58:549.21

H_2O – ВОЗМОЖНЫЙ ИНИЦИАТОР ПОВЕРХНОСТНОЙ ГРАФИТИЗАЦИИ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ

© 2021 г. В. М. Сонин[1,*], И. А. Грязнов[1], А. И. Чепуров[1], академик РАН Н. П. Похиленко[1]

Поступило 03.02.2021 г.
После доработки 11.02.2021 г.
Принято к публикации 11.02.2021 г.

Приводятся экспериментальные результаты по травлению кристаллов алмаза октаэдрического и кубооктаэдрического габитусов при температуре 1000°C во влажном аргоне. Установлено, что при низком парциальном давлении H_2O может выступать как инициатор (катализатор) процесса поверхностной графитизации алмазов при *PT*-параметрах термодинамической стабильности графита. Лимитирующей стадией процесса травления алмазов при наличии графита на алмазах является стадия окисления графитовой оболочки. Поскольку окисляется внешняя графитовая оболочка, то отсутствует зависимость скорости травления (окисления) от морфологии кристаллов алмаза.

Ключевые слова: алмаз, поверхностная графитизация, травление, высокая температура, импактиты

DOI: 10.31857/S2686739721050194

В отличие от объемной графитизации алмаза (физического процесса полиморфного перехода алмаза в графит) поверхностная графитизация – химический процесс, который может быть вызван любым взаимодействующим с алмазом соединением при температурах и давлениях, соответствующих термодинамической стабильности графита. Для естественных условий интерес представляет участие в данном процессе газообразных соединений – потенциальных окислителей алмаза (O_2, CO_2, H_2O). Для системы C–O было показано, что при температуре и давлении, соответствующих термодинамической стабильности графита, в равновесии с алмазом фугитивность и парциальное давление O_2 ниже, чем с графитом [1]. Поэтому концентрация окисленных компонентов углерода в равновесии с алмазом выше, что определяется метастабильностью алмаза. Алмаз в таких условиях неустойчив и окисляется, но флюид пересыщен углеродом по отношению к графиту, что и определяет появление графита [2].

Для алмазов из кимберлитов не характерны поверхностно графитизированные кристаллы, хотя их морфология определяется естественным травлением вследствие окисления CO_2 и H_2O, растворенными в кимберлитовой магме [3]. Это связано с высокой концентрацией летучих в кимберлитовой магме и, соответственно, с высокой степенью недосыщенности углеродом. Вероятно, другие флюидные режимы имели место в процессах генезиса метаморфогенных и импактных алмазов, для которых допускается поверхностная графитизация [4–7]. Особый интерес вызывает генезис алмазов Попигайской астроблемы вследствие ураганного содержания алмазов в импактитах, значительно превышающего содержание алмазов в кимберлитах [6, 8]. Тем не менее в импактитах широко представлен графит (соотношение алмаз/графит достигает 1/100): исходный (по выделениям которого образовались алмазы) и, возможно, новообразованный в процессе графитизации алмазов [7]. Графит присутствует в том числе в виде пленок и корочек на поверхности импактных алмазов. Учитывая высокие остаточные температуры, при которых находились породы мишени после импактного события (1000°C и выше [6]), можно предположить развитие процессов поверхностной графитизации. Если в метаморфических комплексах сверхвысокого давления наиболее вероятным реагентом, влияющим на сохранность алмазов, является CO_2, то импактные породы наследуют флюидный состав исходных мишеней (графитизированных гнейсов), поэтому в окислении алмазов могла участвовать вода, присутствовавшая в породах [9, 10].

В настоящем сообщении представлены экспериментальные результаты по травлению кристаллов алмаза при высокой температуре в условиях минимизации содержания H_2O в среде. Эксперименты проведены в специальной лабораторной

[1] *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

**E-mail: sonin@igm.nsc.ru*

микротермокамере [11, 12] при температуре 1000°C в проточном режиме. Микротермокамера оснащена молибденовым нагревателем для работы в инертной или восстановительной атмосфере, кожухом для водяного охлаждения и окном для визуального наблюдения с помощью микроскопа МБС-9. Температуру измеряли W/Re-термопарой, спай которой подведен к алундовой подставке для образцов. Газом-носителем был аргон, который подавали в микротермокамеру со скоростью 10 л/ч. Непосредственно перед вводом в микротермокамеру аргон пропускали через дистиллированную воду, находившуюся при комнатной температуре (22°C), т.е. средой травления был влажный аргон. Следует подчеркнуть, что аргон не взаимодействует с алмазом; в отсутствие катализаторов (переходных металлов) при 1000°C с алмазом не взаимодействует также водород [11, 12].

Поскольку средние размеры импактных алмазов составляют 200 мкм [6], для экспериментального моделирования использовали синтетические алмазы, выращенные на затравки при высоких давлении и температуре в системе Fe–Ni–C по методике, созданной в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН [1]. Кристаллы алмаза были двух габитусных типов: октаэдрические и кубооктаэдрические с равновеликими гранями {111} и {100}. Все кристаллы были остроребёрные с плоскими и гладкими гранями, лишенными каких-либо поверхностных скульптур роста или растворения; без видимых под микроскопом МБС-9 включений. Весовой диапазон кристаллов составлял 6.4–6.8 мг (около 2 мм). Взвешивание производили на весах ВЛР-20. Общая длительность экспериментов составляла 4 ч, но отдельный цикл – 30 или 60 мин. После каждого цикла удаляли поверхностный графит в окислительной смеси (H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$) и кристаллы взвешивали. Морфологию алмазов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 3 LMU (“TESCAN” Orsay Holding) в ЦКП ИГМ СО РАН.

Установлено, что на начальных стадиях процесса грани алмазов фрагментарно матировались вследствие появления мелких иррегулярных ямок травления. При развитии процесса на поверхности кристаллов появлялась полупрозрачная пленка графитоподобного углерода с пятнистым распределением, которая, постепенно разрастаясь и утолщаясь, преобразовывалась в корочку графита. Тем не менее травление алмазов имело место, что зафиксировано по уменьшению массы кристаллов. Травление алмазов происходило “нормально”, т.е. перпендикулярно к поверхности. Тангенциально-послойных элементов в виде слоев травления не установлено. На кубооктаэдрических кристаллах не обнаружено предпочтительного травления кристаллографических форм {111} и {100} относительно друг друга. В результате кристаллы в основном сохраняли исходный габитус даже при больших величинах потери первоначальной массы (до 50%). Но имело место сглаживание (округление) ребер и вершин с появлением неровных поверхностей, соответствующих в первом приближении ромбододекаэдру и тригон-триоктаэдру (между гранями октаэдра) или тетрагон-триоктаэдру (между исходными гранями октаэдра и куба) и даже куба на исходно октаэдрических кристаллах. Данная эволюция морфологии, вероятно, связана с окислением алмазов на начальной стадии в каждом цикле экспериментов. На рис. 1 в качестве примера приведены микрофотографии изначально октаэдрического алмаза после травления в течение 3.5 ч.

На рис. 2 представлены кривые потери массы (после удаления поверхностного графита) двух октаэдрических и двух кубооктаэдрических кристаллов алмаза в среде влажного аргона при 1000°C в зависимости от времени. Обращают внимание одинаковый тип кривых и близкие скорости потери массы кристаллов. Это связано с тем, что в реализованных условиях кристаллы алмаза покрывались оболочкой из графита, и, соответственно, лимитирующей стадией процесса была стадия окисления поверхностного графита. По-видимому, поэтому отсутствует зависимость скорости процесса от исходного габитуса алмазов.

Экспериментальных работ по окислению алмазов непосредственно водяным паром (без катализаторов – расплавов гидрооксидов щелочных металлов) немного. По данным исследования [13] в отсутствие катализатора процесса водяной пар практически не действует на алмаз вплоть до 900°C. С другой стороны, в более ранних работах [14, 15] зафиксировано прямое окисление (без стадии поверхностной графитизации) алмаза водяным паром при более низких температурах. Выше 1000°C скорость прямого окисления резко возрастает, причем установлено, что кубические грани окисляются быстрее октаэдрических.

По [15] процесс окисления алмаза кислородом при термодинамической стабильности графита в общем случае состоит из следующих стадий: прямое окисление до CO и CO_2 (скорость реакции R_1); образование на алмазе пленки аморфного углерода (R_2); прямое окисление углеродной пленки (R_3). Стадия 2 и является собственно стадией поверхностной графитизации алмаза. Например, если $R_2 \gg R_3$, то образуется толстая оболочка неалмазного углерода вокруг кристалла алмаза.

Установленные в [15] общие принципы механизма окисления алмазов кислородом должны быть аналогичны и для других окислителей, в частности, H_2O. Такие условия реализуются при относительно низких величинах парциального давления возможных газообразных окислителей алмаза, включая H_2O. Это происходит вследствие

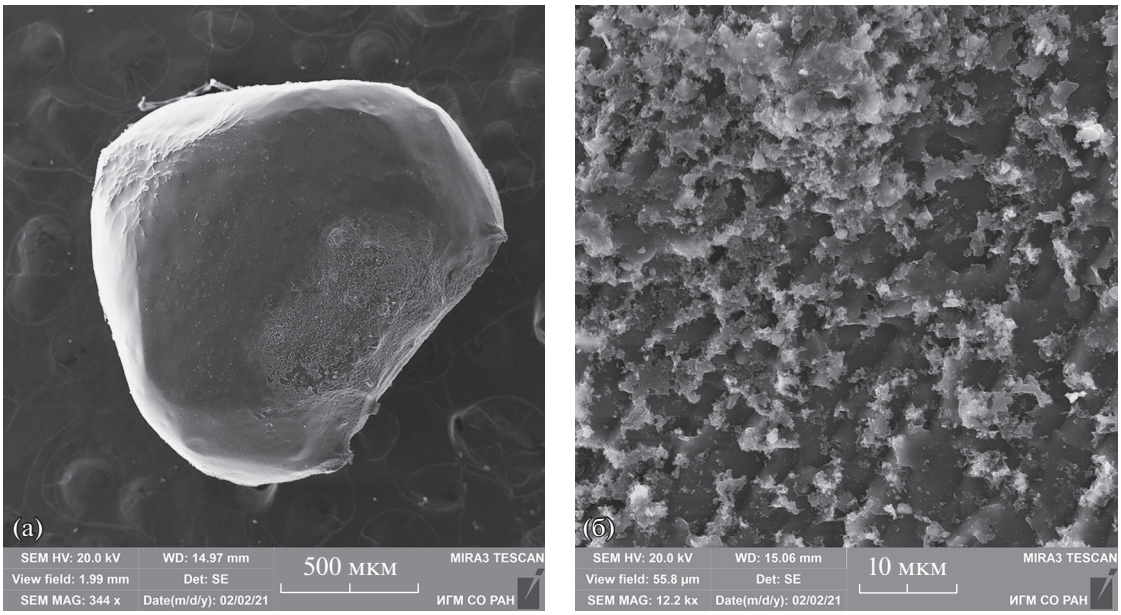

Рис. 1. Кристалл алмаза после травления при 1000°C во влажном аргоне в течение 3.5 ч и удаления поверхностного графита: а – общий вид; б – фрагмент поверхности (СЭМ-изображения).

установления динамического равновесия, в результате которого алмаз непрерывно окисляется, а на его поверхности появляется неалмазный углерод, из которого при высокой температуре образуется графит. Это явление зафиксировано нами в настоящем исследовании при травлении алмазов в среде влажного аргона. Кроме того, пленка неалмазного углерода обнаружена при травлении алмаза в среде влажного водорода [14]. Графитизация алмазов характерна при травлении кислородом в условии кислородного буфера ССО [2]. Это подтверждает распространенность явления поверхностной графитизации алмаза. Несомненно, явление поверхностной графитизации алмазов должно иметь место и в природных условиях, особенно в астроблемах (например, Попигайской), для которых предполагается сохранение высокой температуры в породах мишени после спада давления.

Таким образом, можно сделать несколько выводов для случаев присутствия поверхностно графитизированных алмазов в естественной среде геологических объектов. H_2O может выступать как инициатор (катализатор) процесса поверхностной графитизации алмазов при *PT*-параметрах термодинамической стабильности графита (1). Это свидетельствует о низкой фугитивности возможных окислителей алмаза, в том числе H_2O (2). Лимитирующей стадией процесса травления алмазов при наличии графита на алмазах является стадия окисления графитовой оболочки (3). Поскольку окисляется внешняя графитовая оболочка, то должна отсутствовать зависимость скорости травления (окисления) от морфологии кристаллов алмаза, включая импактные (4).

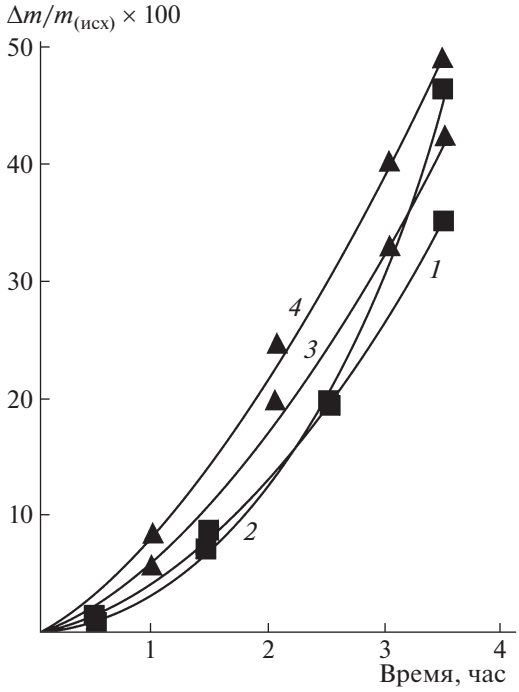

Рис. 2. Потери массы кубооктаэдрических (1, 2) и октаэдрических (3, 4) кристаллов алмаза от времени в процессе поверхностной графитизации при 1000°C в среде влажного аргона.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 2020-1902-01-039.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М.* Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997, 196 с.
2. *Сонин В.М., Федоров И.И., Похиленко Л.Н., Похиленко Н.П.* Скорость окисления алмаза в зависимости от фугитивности кислорода // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 6. С. 549–556.
3. *Сонин В.М., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров С.А., Чепуров А.И.* Хроматографическое изучение процесса травления алмазов в расплаве кимберлита в связи с их устойчивостью в природных условиях // Геология рудных месторождений. 2004. Т. 46. № 3. С. 212–221.
4. *Leech M.L., Ernst W.G.* Graphite Pseudomorphs after Diamond? A Carbon Isotope and Spectroscopic Study of Graphite Cuboids from the Maksyutov Complex, South Ural Mountains, Russia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998. V. 62. P. 2143–2154. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00142-2
5. *Sonin V., Leech M., Chepurov A., Zhimulev E., Chepurov A.* Why Are Diamonds Preserved in UHP Metamorphic Complexes? Experimental Evidence for the Effect of Pressure on Diamond Graphitization // International Geology Review. 2019. V. 61 (4). P. 504–519. https://doi.org/10.1080/00206814.2018.1435310
6. *Масайтис В.Л.* Импактные алмазы Попигайской астроблемы: основные свойства и практическое применение // Записки РМО. 2013. Ч. CXLII (2). С. 1–10.
7. *Afanasiev V., Gromilov S., Sonin V., Zhimulev E., Chepurov A.* Graphite in Rocks of the Popigai Crater: Residual or Retrograde? // Turkish Journal of Earth Sciences. 2019. V. 28 (3). P. 470–477. https://doi.org/10.3906/yer-1808-6
8. *Похиленко Н.П.* Минерально-сырьевые ресурсы арктической зоны республики Саха (Якутия) // Экономика востока России. 2015. № 2 (4). С. 12–20.
9. *Масайтис В.Л., Футергендлер С.И., Гневушев М.А.* Алмазы в импактитах Попигайского метеоритного кратера // Записки ВМО. 1972. Ч. CI (1). С. 108–112.
10. *Долгов Ю.А., Вишневский С.А., Шугурова Н.А.* Включения газов в импактитах / Термобарогеохимия и генетическая минералогия (под ред. Ю.А. Долгова). Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975. С. 129–140.
11. *Chepurov A.I., Sonin V.M., Dereppe J.-M.* The Channeling Action of Iron Particles in the Catalyzed Hydrogenation of Synthetic Diamond // Diamond and Related Materials. 2000. V. 9. P. 1435–1438.
12. *Sonin V.M., Chepurov A.I., Fedorov I.I.* The Action of Iron Particles at Catalyzed Hydrogenation of {100} and {110} Faces of Synthetic Diamond // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. P. 1559–1562. https://doi.org/10.1016/50925-9635(03)00242-5
13. *Жданкина О.Ю., Кулакова И.И., Руденко А.П.* Окисление кимберлитовых алмазов смесями диоксида углерода и водяного пара // Вестн. МГУ. Серия 2. Химия. 1985. № 26. Вып. 5. С. 497–501.
14. *Frank F.C., Puttic K.E.* Etch Pits and Trigons on Diamond. II // Philosophical Magazine. 1958. V. 3 (35). P. 1273–1279.
15. *Phaal C.* Surface Studies of Diamond I // Industrial Diamond Review. 1965. V. 25 (300). P. 486–489.

H_2O – POSSIBLE INITIATOR OF SURFACE GRAPHITIZATION OF IMPACT DIAMONDS

V. M. Sonin[a, #], I. A. Gryaznov[a], A. I. Chepurov[a], and Academician of the RAS N. P. Pokhilenko[a]

[a] *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

[#] *E-mail: sonin@igm.nsc.ru*

Experimental results on etching of diamond crystals of octahedral and cuboctahedral habits at a temperature of 1000°C in wet argon are presented. It has been established that at a low partial pressure, H_2O can act as an initiator (catalyst) for the surface graphitization of diamonds at the PT parameters of the thermodynamic stability of graphite. The limiting stage of the diamond etching process in the presence of graphite on diamonds is the stage of oxidation of the graphite covering. Since the outer graphite shell is oxidized, there is no dependence of the etching (oxidation) rate on the morphology of diamond crystals.

Keywords: diamond, surface graphitization, etching, high temperature, impactites