

УДК 549.01+549/211

**И. И. Кулакова**, канд. хим. наук

*МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

## О СИНТЕЗЕ АЛМАЗА

*Features of chemical diamond synthesis from little carbon containing molecules in soft P,T-conditions are considered. Chemical diamond synthesis model in nature is suggested. It is produced proofs of diamond growth as metacrystal in solid kimberlite. Physico-chemical criterion for estimation of diamonds abundance in kimberlite is created.*

### **Алмаз – один из аллотропов углерода**

Углерод – это химический элемент, который может образовывать множество аллотропов за счет возможности его существования в разных состояниях, описываемых как  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизация его валентных электронов. В зависимости от того, в каком состоянии находятся атомы углерода в углеродном веществе, могут существовать различные его аллотропы [1]. Это «чистые» формы (алмаз, графит, карбин), где имеется углерод только в одном состоянии гибридизации. Также есть «смешанные» и «промежуточные» формы. Первые из них (аморфный углерод, сажа, стеклоуглерод, алмазоподобный углерод) образованы атомами углерода в различных состояниях гибридизации, в то время как в последних (фуллерены, углеродные луковички, нанотрубки) углерод находится в  $sp^n$ -состоянии, где  $n \neq 1, 2$ .

### **Ограниченность понятия «метастабильность алмаза» в связи с многообразием путей его получения**

Алмаз – один из немногих простых минералов, который долгое время не удавалось получить искусственно, хотя интерес к нему был очень велик. При поиске путей его синтеза сразу же возник вопрос об осуществлении прямого перехода графита в алмаз как давно известную форму углерода. Кристаллические решетки этих аллотропов различны, и казалось, что нужно просто осуществить полиморфный переход одной кристаллической решетки в другую. Действительно, такой синтез был осуществлен в 1953 г. [2]. Теоретической основой для его успешной реализации стала рассчитанная О. И. Лейпунским [3] диаграмма состояний углерода.

Необходимо кратко изложить вопрос о диаграмме состояний углерода, которую часто называют и фазовой диаграммой углерода. До 1967 г. были известны всего лишь две кристаллические модификации углерода – графит и алмаз. Поэтому предложенная в [3] диаграмма отражала их взаимосвязь: при обычных условиях термодинамически стабильным является графит, а алмаз в этих условиях является по отношению к графиту метастабильной фазой, так как у него потенциал Гиббса выше, чем у графита. Со временем вид фазовой диаграммы углерода постоянно уточнялся [4] и несколько видоизменялся, поскольку на нее пытались наносить области устойчивости открываемых аллотропов углерода. По существу фазовая диаграмма углерода отражает лишь условия взаимных переходов графита в алмаз или другие аллотропы и не может быть использована для определения условий синтеза аллотропных форм углерода другими путями.

Возникает вопрос: что же представляет собой переход графита в алмаз? Принято считать, что превращение графита в алмаз – это полиморфный переход, так как одна кристаллическая решетка углеродных атомов превращается в другую. Но ведь полиморфный переход представляет собой переход от одной кристаллической решетки к другой кристаллической решетке одного и того же химического соединения. А алмаз и графит представляют собой не только разные вещества, но и разные химические соединения [5]. Превращение их друг в

друга – химический процесс, протекающей с изменением валентного состояния углерода, природы химической связи и структуры углеродного скелета. С другой стороны, например, алмаз и лонсдейлит являются одним химическим соединением углерода в виде двух разных веществ (полиморфов). Поэтому их превращение друг в друга возможно как фазовый переход одной кристаллической решетки в другую без изменения валентного состояния углерода и природы С–С связей, т. е. как чисто физический процесс.

Говоря о синтезе алмаза, нельзя не подчеркнуть еще раз тот факт, что хотя графит и алмаз образованы атомами одного элемента – углерода, это не только разные вещества, но и разные химические соединения. Поэтому получить алмаз, как и любое химическое соединение, можно различными способами из самых разнообразных исходных соединений (а не только из графита, что уже давно хорошо известно) при широком варьировании условий. Из этого следует, что синтез алмаза протекает при разных  $p, T$ -условиях, а не только в соответствии с термодинамикой равновесия «графит – алмаз». При этом каждый процесс характеризуется термодинамикой, отличной от термодинамики прямого перехода графита в алмаз. Очевидно, что в большинстве уже осуществленных процессов синтеза преимущественную роль при образовании алмаза играли химические, а не физические факторы.

Поэтому никак нельзя согласиться с терминами «синтез в метастабильных условиях» (или «метастабильный синтез»), а получающийся при этом алмаз – «метастабильный», если алмаз получают при  $p, T$ -параметрах, не соответствующих области его термодинамической стабильности на фазовой диаграмме углерода [6].

Признание того факта, что алмаз и графит являются не полиморфами, а аллотропами углерода, т. е. химическими соединениями с разной природой химических связей и разной структурой, позволяет понять, что они могут быть получены с помощью различных химических реакций и из иных, чем графит, углеродсодержащих веществ. Вопрос о термодинамической метастабильности алмаза по отношению к графиту в других способах синтеза алмаза отпадает, так как важным является соотношение при термодинамических потенциалов конкретных в каждом синтезе исходных углеродсодержащих соединений и продуктов синтеза (алмаза и др. веществ). Поэтому при процессах, когда алмаз получают в условиях, далеких от условий равновесия графит – алмаз, он все же образуется и стабилен в соответствии с термодинамическим равновесием этих процессов. Проблема же предотвращения имеющего место наряду с алмазом образования графита и возможного превращения алмаза в графит решается путем создания кинетических условий, благоприятных для образования алмаза и неблагоприятных для двух последних процессов.

### **Химический синтез алмаза при поликонденсации углеродсодержащих веществ**

Синтез алмаза – это не просто физическое укладывание атомов углерода в определенном порядке, это еще и образование ковалентных  $\sigma$ -связей между атомами углерода, находящимися в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, т. е. химический процесс. Даже при синтезе алмаза из графита в условиях СВД идет не только перестройка одной кристаллической решетки в другую, но и изменение типа гибридизации валентных электронов углерода ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ), сопровождающееся разрывом  $\pi$ -связей и образованием новых ковалентных  $\sigma$ -связей между атомами углерода.

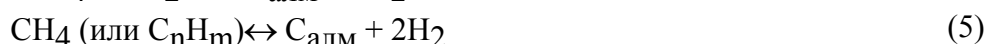
В случае химического синтеза алмаза из простых углеродсодержащих молекул для любого из исходных углеродсодержащих веществ (например, для исходных  $CO$ ,  $CO+H_2$ ,  $CH_4+CO_2$  и др.) возможны превращения в графит, алмаз, другие полиуглеродные вещества. Эти процессы термодинамически разрешены [7, 8]. Поэтому в осуществлении процесса в том или другом направлении термодинамика уже не имеет значения. Лишь благоприятные кинетические условия (в том числе катализаторы) могут разрешить один процесс и запретить другой.

Как показано в [8–10], образование различных углеводородов, битумов и полиуглеродов, в том числе графита и алмаза, осуществляется в присутствии катализаторов по поликонденсационному механизму:



где  $A'$  – исходные малые углеродсодержащие молекулы,  $A$  – мономер поликонденсации,  $K$  – катализатор,  $L', L$  – легкие молекулы ( $H_2, H_2O, CO, CO_2$  и др.), отщепляемые при образовании мономера поликонденсации и полиуглеродного вещества  $\{A_n - mL\}$ ;  $n, m$  – стехиометрические коэффициенты.

Согласно поликонденсации алмаз может быть получен из самых различных веществ:



и т. д.

Любая из перечисленных выше реакций может быть осуществлена в разных направлениях: в одних кинетических условиях с образованием алмаза, в других с образованием графита, карбина или иных углеродсодержащих веществ (углеводородов, битумов и т. п.) [10]. Результат реакции будет зависеть от соотношения скоростей поликонденсации по тому или иному направлению и скорости конверсии получающихся веществ парами воды, диоксидом углерода или водородом, которая является обратным процессом для реакций (2)–(7).

Химический синтез алмаза при поликонденсации  $CO$  и  $H_2$  и других малых углеродсодержащих молекул (мономеров) может идти как в равновесных, так и в неравновесных системах. Однако синтез в равновесных системах завершается образованием только критических зародышей в виде эпитаксиальных пленок толщиной в несколько атомных слоев углерода [12, 13]. Нарастивание таких зародышей до размеров крупных монокристаллов алмаза, которые являются минералом, возможно только в условиях поликонденсации исходных мономеров в открытых неравновесных каталитических системах с постоянным удалением легких продуктов поликонденсации ( $CO_2$  и  $H_2O$ ). Удаление  $CO_2$  и  $H_2O$  обеспечивает стационарное неравновесие, необходимое для роста макрокристалла алмаза.

### Модель природного алмазообразования и физико-химический критерий алмазности кимберлитов

Генезис алмаза в природе до сих пор остается дискуссионным, несмотря на значительные успехи в его искусственном получении. Это касается и кимберлитовых алмазов. Существенно различаются взгляды сторонников мантийной гипотезы и их оппонентов, предполагающих образование алмазов в самих трубках (в коровых условиях) или промежуточных неглубоких очагах. Мы подошли к решению этого вопроса с привлечением представлений теории открытых каталитических систем и нестационарной кинетики [11].

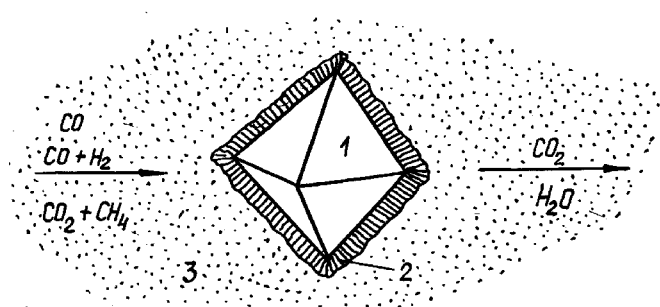


Рис 1. Физико-химическая модель образования алмазных кристаллов в кимберлите [12]: 1 – Растущий алмазный кристалл; 2 – минеральная оболочка–оператор роста; 3 – окружающий кимберлит.

Как сказано выше, химический синтез алмаза при поликонденсации смеси CO с H<sub>2</sub> и других малых углеродсодержащих молекул может идти как в равновесных, так и в неравновесных системах [12]. Но образование крупных кристаллов алмаза возможно только при поликонденсации исходных мономеров с постоянным удалением легких продуктов поликонденсации (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и др.). Физико-химическая модель образования алмазных кристаллов в природных условиях в неравновесных открытых каталитических системах схематично представлена на рис. 1, где показаны алмазный зародыш, находящийся в кимберлите, и окружающая его каталитически активная оболочка – оператор роста.

Экспериментальные исследования синтеза алмаза из газовой фазы и каталитической активности элементов, входящих в состав кимберлитов, изучение нескольких сотен отпечатков кристаллов алмаза в кимберлитах и в ксенолитах эклогитов из кимберлитовых трубок Якутии позволили получить доказательства возможности роста кристаллов алмаза при поликонденсации CO, CO+H<sub>2</sub> и других соединениях в частности в твердой среде кимберлита. Обнаруженные катакластические и аллохимические изменения кимберлита (рис. 2) в зонах контакта с растущим кристаллом алмаза свидетельствуют о метаморфизме набухания и химическом действии диоксида углерода и воды, получающихся при поликонденсационном процессе, на окружающий кимберлит [12, 14].

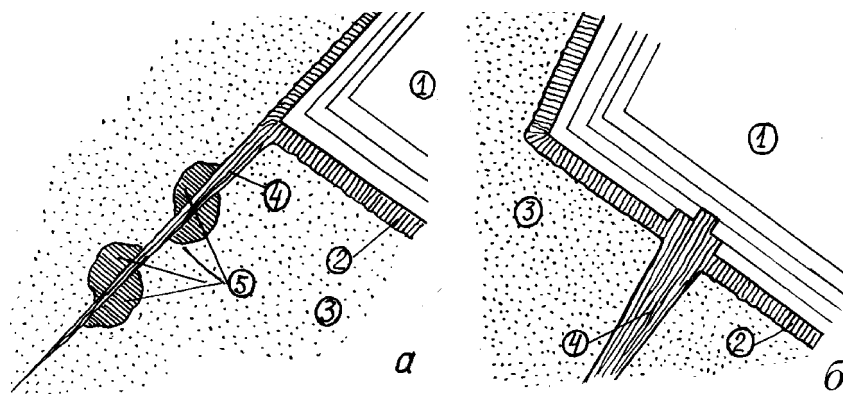


Рис. 2. Схема микросдвиговых деформаций при росте кристалла алмаза в твердой породе (а) и замедление роста на месте разрыва минеральной оболочки над трещиной (б) (схематический рисунок): 1 – растущий кристалл алмаза (условно показаны следы наращивания алмазного вещества), 2 – оболочка-оператор роста кристалла, 3 – окружающая порода, 4 – трещина в породе, 5 – обломки зерен минералов.

Различия в изотопном составе углерода из карбонатов оболочек алмазных кристаллов и карбонатов окружающего кимберлита [14] также подтверждают возможность роста кристаллов алмаза из газовой фазы в самой кимберлитовой трубке. Эта модель алмазообразования как поликонденсация из газовой фазы в природных ОКС была использована геологами для объяснения процесса формирования Кумдыкольского месторождения алмазов в Казахстане [15].

На основании результатов наших многолетних исследований физико-химических свойств кимберлитов и природных алмазов было установлено, что катализаторами окисления и роста алмаза являются ионы элементов, входящих в состав минералов кимберлитов, и обычно скорость каталитического окисления водяным паром на порядок больше, чем скорость окисления диоксидом углерода. Также было установлено, что средняя каталитическая активность кимберлитов и концентратов минералов из разных трубок и разных участков одного месторождения различна; что имеется прямая связь каталитической активности ким-

берлита в окислении алмаза диоксидом углерода с общим числом кристаллов алмаза и с содержанием октаэдров и кристаллов переходного габитуса, т. е. с ростовыми формами; что нет никакой связи этих характеристик с каталитической активностью кимберлитов в окислении алмаза водяным паром, а содержание округлых алмазов, т. е. форм окисления, наоборот коррелирует с ней. Поэтому нами был сделан вывод о том, что активность кимберлита в окислении алмаза диоксидом углерода преимущественно определяет стадии алмазообразования, а активность в окислении водяным паром – стадии окислительного растворения кристаллов. Кроме того, полициклические ароматические углеводороды, образующиеся также в ПК процессах (2) – (7), были обнаружены не только в кимберлитах, но и в концентратах минералов и даже в самих алмазах.

Накопленный экспериментальный материал по каталитическим превращениям алмаза, данные, полученные при изучении физико-химических свойств кимберлитов и предложенная модель образования кимберлитовых алмазов в результате химического синтеза из простых углеродсодержащих веществ, позволили установить процессы и оценить параметры, определяющие алмазоносность кимберлита. Показано, что число, размеры и качество алмазных кристаллов в кимберлитовых месторождениях будут определяться соотношением скоростей трех процессов – зародышеобразования, роста и окислительного растворения алмазных кристаллов, а наиболее качественные кристаллы должны образовываться, когда процесс идет на грани рост – окисление [16].

На скорости указанных процессов влияют следующие параметры:

- содержание хрома в концентратах минералов ( $[Cr]_{\text{мин}}$ ), характеризующее наличие минералов, которые являлись подложкой для образования алмазных зародышей, а именно тех минералов, которые чаще всего встречаются в качестве центральных включений в алмазы и имеют с ним кристаллоструктурное соответствие (хромит, хромдиопсид и др.);
- каталитическая активность кимберлитов в образовании алмаза, определяемая по их активности в обратном процессе – окислении алмаза водяным паром ( $k_{H_2O}$ ) и диоксидом углерода ( $k_{CO_2}$ );
- величина окислительно-восстановительного потенциала при росте кристаллов алмаза, которая определяется отношением  $FeO/Fe_2O_3$  в кимберлите и отношением годоадерного пирена и его алкилпроизводных («пиреновый индекс»).

Эти параметры вошли в разработанный нами физико-химический критерий для оценки относительной алмазоносности кимберлитов. Критерий представляет собой эмпирическое уравнение, учитывающее химический состав и каталитические свойства кимберлитов:

$$A_{\text{отн}} = \{a(k_{CO_2} + 17k_{H_2O}) - b(k_{CO_2} + 17k_{H_2O})^2 - c\} [Cr]_{\text{мин}} \{[FeO]/[Fe_2O_3]\}.$$

Сначала критерий был разработан на трех трубках Якутии с сильно различающейся алмазоносностью, затем проверен и откорректирован еще на двух трубках. Его работоспособность показана при оценке «глухих» трубок, т. е. кимберлитовых трубок с неизвестной нам алмазоносностью (рис. 3). По данным «Якуталмаза», сделанная нами оценка совпадает с результатами геологоразведки и эксплуатации.

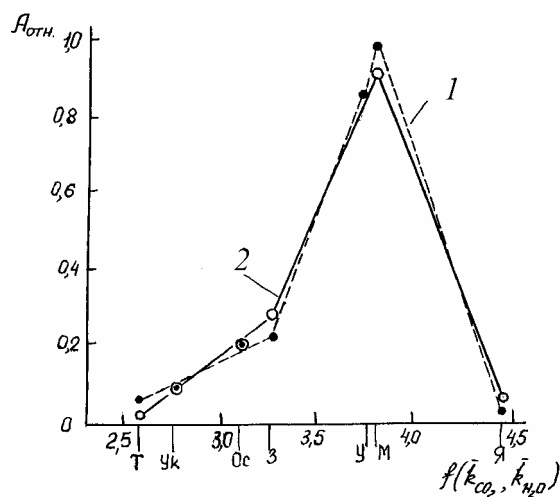


Рис. 3. Относительная алмазоносность некоторых трубок Якутии в зависимости от каталитической активности кимберлитов: 1 – рассчитано по уравнению, 2 – данные геологоразведки и эксплуатации.

Двойным кружком отмечена алмазоносность «глухих» трубок.

Преимуществом предложенного способа оценки алмазоносности является то, что исключаются крупнообъемное опробование руды месторождения, прямое обнаружение и исследование кристаллов алмаза в ней. Необходимо лишь проведение химического анализа 15–20 проб кимберлитов из разных участков месторождения на содержание двух- и трехвалентного железа и концентратов минералов на содержание хрома, а также определение каталитической активности кимберлитов в окислении алмаза диоксидом углерод и водяным паром. Предполагается, что этот критерий может быть доработан путем введения в него члена, учитывающего содержание полициклических ароматических углеводородов в минералах.

### Литература

1. Heimann R. B., Evsyukov S. E., Koga Y. Carbon allotropes; a suggested classification scheme, based on valence orbital hybridization // Carbon. – 1997. – **35**, № 10–11. – P. 1654–1657.
2. Лундблад Е. Г Синтез алмаза. // Синтетические алмазы в промышленности. – Киев: Наук. думка, 1974. – С. 11–15.
3. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах. // Успехи химии. – 1939. – **8**, вып. 10. – С. 1519–1534.
4. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора (справочник). – Киев: Наук. думка, 1994. – С. 83.
5. Зоркий П.М. Критический взгляд на основные понятия химии // Росс. хим. журнал. – 1996. – **40**, вып. 3. – С. 5–25.
6. Руденко А. П., Кулакова И.И. Химический синтез алмаза и метастабильность. / Proceedings of 4-th International Symposium on Diamond Films and Related Materials. ISDF4 Kharkov, Ukraine. September 20–22, 1999. Kharkov, –1999. –P. 61–76.
7. А. П. Руденко, И. И. Кулакова. Термодинамические и кинетические аспекты образования битумов, графита и алмаза из простых углеродсодержащих веществ в природных условиях. // Всес. научная конференция «Природные газы Земли и их роль в формировании земной коры и месторождений полезных ископаемых» 2-4 декабря 1982 г. Москва. – М., 1982. – С. 63–64.
8. Руденко А. П., Кулакова И. И., Скворцова В. Л. Химический синтез алмаза (Аспекты общей теории) // Успехи химии. – 1993. – **62**, № 2. – С. 99–117.
9. Руденко А. П., Кулакова И. И.. Поликонденсация углеродсодержащих молекул и некоторые аспекты теории химического синтеза алмаза // Вестн. Моск. ун-та. Сер.П. Химия. – 1993. – **34**. № 6. – С. 3–28.

10. Кулакова И. И., Руденко А. П. Роль глубинного синтеза углеводородов в образовании месторождений нефти и газа // Породоразрушающий и камнеобрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. научных трудов. Вып. 8. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАНУ, 2005. – С. 165–168.
11. Rudenko A. P., Kulakova I. I. Formation of diamond nuclei under the growth of films and crystals from the gas phase // *Diamond and Related Materials*. – 1996. – 5. – P. 1070–1073.
12. Руденко А. П., Кулакова И. И. Условия образования кимберлитовых алмазов и проблема алмазоносности с точки зрения теории открытых каталитических систем // *Геохимия*. – 1989. – № 7. – С. 961–972.
13. Руденко А. П., Кулакова И. И. Роль неравновесных открытых систем в образовании коренных месторождений алмазов // Система «Планета Земля» (материалы научных семинаров «Нетрадиционные вопросы геологии»). – М.: РОО «Гармония», 1999. – С. 190–197.
14. Кулакова И. И., Руденко А. П. Отпечатки кристаллов алмаза в кимберлите как свидетели их образования в открытых каталитических системах. // Система «Планета Земля» (материалы научных семинаров «Нетрадиционные вопросы геологии»). – М.: РОО «Гармония», 2004. – С. 59–67.
15. Лаврова Л. Д., Печников В. А., Плешаков А. Н. и др. Новый генетический тип алмазных месторождений. – М.: Научный мир, 1999. – С. 183–195.
16. Кулакова И. И., Руденко А. П. Физико-химические критерии алмазоносности кимберлитов // Система «Планета Земля» (материалы научных семинаров «Нетрадиционные вопросы геологии»). – М.: РОО «Гармония», 2004. – С. 285–294.

*Поступила 04.07.2006 г.*