

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ МАКРО-, МИКРО- И НАНОАЛМАЗОВ В ПРИРОДЕ

С.К. Симаков

Участник проекта «Сколково» ООО «Адамант», Санкт-Петербург, Россия

Эл. почта: simakov@ap1250.spb.edu

Статья поступила в редакцию 01.07.2014; принята к печати 05.09.2014

В природных объектах можно выделить три основные группы алмазов, различающихся по условиям образования и размерности. Это макроалмазы, имеющие размеры от 1 мм до сантиметров, связанные с глубинными мантийными породами Земли. Микроалмазы, имеющие размеры от 1 до сотен мкм, встречающиеся в породах земной коры. Наноалмазы, имеющие размеры менее 100 нм, связанные с органическим веществом и отмеченные на сегодняшний день в большинстве своем в космосе. На основе теоретических и экспериментальных данных можно заключить, что в природе алмазы могут образовываться в широком интервале температур T и давлений P , как в области стабильности алмаза, так и в области его метастабильности, при этом их размерность возрастает по мере роста P и T . Общей чертой для всех групп является наличие в них азота, который является их основной примесью и отмечается во всех типах алмазов. Вхождение атомов азота в структуру алмаза является стабилизирующим фактором их образования как в условиях их термодинамической стабильности, так и в условиях их метастабильности.

Ключевые слова: алмаз, наноалмазы, кимберлиты, земная мантия, метеориты, флюиды, органика.

PHYSICOCHEMICAL ASPECTS OF MACRO-, MICRO- AND NANO-SIZED DIAMOND FORMATION IN NATURE

S.K. Simakov

ООО "Adamant" Participant in "Skolkovo" Project, Saint Petersburg, Russia

E-mail: simakov@ap1250.spb.edu

Three main types of diamond formation in natural processes are known. The first one is the mantle type associated with kimberlites and corresponding to macro-size diamonds. Their dimensions are from 1 mm to several centimeters. The second one is the metamorphic type associated with metamorphic rocks and corresponding to micro-size diamonds. Their dimensions are from 1 to several hundreds microns. The third one is the interstellar type associated with meteorites and corresponding to nano-size diamonds. Their dimensions are less than 100 nm. In nature, diamonds can be formed within a wide range of pressures and temperatures corresponding to diamond stability as well as graphite stability. Their sizes increase with increases in pressure and temperature. The common feature of all diamond types is the presence of nitrogen. Introduction of nitrogen atoms to diamond structure leads to the stabilization of micro- and nano-sized diamonds in the field of graphite stability.

Keywords: diamond, nanodiamonds, kimberlites, meteorites, Earth mantle, fluids, organics.

Введение

Природные алмазы известны в основном в глубинных земных породах – кимберлитах и лампроитах, связанных с мантийными зонами Земли. Их образование происходит при высоких температурах и давлениях, соответствующих области устойчивости алмаза. Однако сегодня в породах земной коры описаны отдельные находки и целые месторождения микро- и наноалмазов, температура образования которых менее 1000 °С, а давление соответствует области устойчивости графита [11, 39, 50, 56, 66]. С 70-х годов XX века в геологии не прекращаются дискуссии о происхождении этого феномена [59]. Микро- и наноалмазы в ассоциации с органическим веществом были отмечены давно [5, 6, 9]. Наноразмерные частички так называемых «межзвездных» алмазов первоначально стали известны в космических объектах, в хондритах их содержание достигает 1600 ppm [25, 26]. Сейчас астрономы выяснили, что 3% всего углерода в метеоритах присутствует в форме алмазов. В неко-

торых метеоритах содержание наноалмазов может на 2–3 порядка превышать содержание в них графита, карбидов и аморфного углерода [48]. Расчеты показывают, что лишь в 1 г пыли и газа из космического облака может содержаться до 10 тыс. триллионов наноалмазов. Ученые из NASA идентифицируют их в космосе с помощью инфракрасных датчиков телескопа Spitzer. Космические «межзвездные» алмазы формируются при совсем других условиях, чем на Земле: в космосе они находятся в холодных молекулярных облаках, в условиях низких температур и давлений, от 10 до 20% межзвездного углерода может находиться в виде наноалмазов [70].

Классификация природных алмазов

На сегодняшний день существуют различные классификации кимберлитовых алмазов, основанные на их морфологии, составе примесей и их включений [10]. Среди органических веществ (углеводородов) имеются ближайшие родственники алмазов – гидро-

карбонаты, имеющие кубическую структуру и некоторые сходные свойства с алмазом. Это так называемые алмазоиды, к которым относятся адамантан (C₁₀H₁₆), диамантан (C₁₄H₂₀), триамантан (C₁₈H₂₄) и другие члены этого ряда. Атомы углерода в них образуют тетраэдральную пространственную сетку с конфигурацией электронных орбиталей sp³. В пределах таких сеток выделены алмазные ячейки, и предложено рассматривать алмаз как архетипическую «макроскопическую молекулу», образующую единую структурную серию с алмазоидами [37]. На основании этого сделано предложение классифицировать алмазоиды и искусственные алмазы в зависимости от их размерности: в едином ряду от низших алмазоидов (<1 нм), к высшим алмазоидам (~ от 1 до 2 нм), далее к нанокристаллическим алмазам и CVD покрытиям (~от 2 нм до мк) и далее к макроскопическим алмазам. Такой ряд перехода от УВ к наноалмазам, с закономерно возрастающим отношением С/Н, согласуется с моделью, согласно которой из полициклических ароматических углеводородов в условиях невысоких температур и давлений может образовываться гидрогенизированный наноалмаз размером 3 нм и отношением Н/С = 0,24, который более стабилен, чем графит аналогичного размера [29].

В природных объектах также можно выделить три основные группы алмазов, различающиеся по условиям образования и размерам [13].

1. Макроалмазы, имеющие размеры от 1 мм до сантиметров, связанные с глубинными мантийными породами Земли, образовавшимися при высоких температурах и давлениях, соответствующих термодинамической области устойчивости алмаза. Они содержат расплавленные, минеральные и флюидные включения.

2. Микроалмазы, имеющие размеры от одного до сотен микрон, встречающиеся в породах земной коры, образовавшихся при более низких температурах и давлениях, соответствующих термодинамической области устойчивости графита и содержащие минеральные и флюидные включения.

3. Наноалмазы, имеющие размеры менее 10 нм, связанные с органическим веществом и отмеченные на сегодняшний день по большей части в космосе.

Эти группы алмазов различаются не только размерами и типами включений, но и содержанием азота и соотношением изотопов углерода. Отклонения доли ¹³С в изотопах углерода (δ¹³С) от стандарта (меловой белемнит) варьируют у первого типа алмазов от +3 до -30‰ с главным максимумом распределения δ¹³С на -5‰ [2, 35, 47, 69]. Содержание азота в кимберлитовых алмазах варьирует от 0 до 3830 ppm с максимумом распределения на 91 ppm [69], при этом у азота относительно низкое содержание тяжелого изотопа: δ¹⁵Н от -10 до +10‰, максимум распределения δ¹⁵Н на -2‰ [35]. Для второго типа алмазов δ¹³С варьирует от -12 до -22‰ с главным максимумом распределения δ¹³С на -17‰, а содержание азота варьирует от 0 до 11150 ppm, имея максимум около 1800 ppm [7, 36, 38]. При этом в азоте относительно высокие уровни тяжелого изотопа: δ¹⁵Н от +8 до +25‰, в среднем 12‰ [36]. Характерной особенностью космических межзвездных наноалмазов является аномально высокое содержание азота, варьирующее от 2000 до 20000 ppm (2,0%) с максимумом на 8500 ppm. При этом δ¹³С варьирует от -32 до -38‰ [55, 60] (рис. 1).

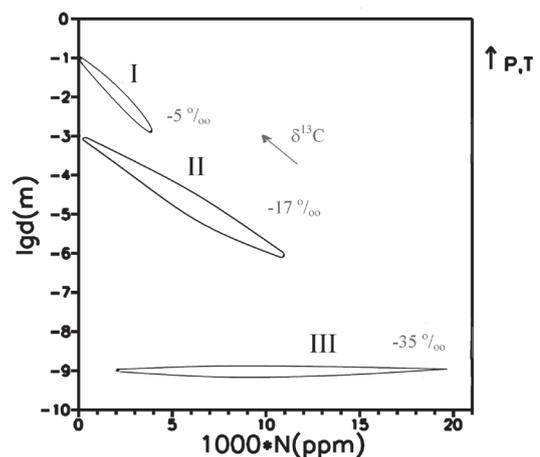


Рис. 1. Связи между размерностями *d* (в метрах) мантийных макроалмазов (I), метаморфических микроалмазов (II) и метеоритных наноалмазов (III) и содержанием в них азота (в ppm), соотношением изотопов углерода (в ‰), температурой и давлением по данным из [2, 7, 35, 36, 38, 47, 55, 60, 69]

Физико-химические условия образования алмазов

Для выяснения механизмов образования данных групп алмазов необходимо рассмотреть условия стабильности и образования фаз графита и алмаза, включая стадию их зародышеобразования. Границу термодинамической стабильности алмаз-графит для макроразмерных кристаллов рассчитывают, исходя из условия равновесия химических потенциалов алмаза и графита, зависящих от температуры и давления:

$$\Delta G_T + \Delta G_P = 0. \quad (1)$$

При расчетах основную роль играют значения молярных объемов алмаза и графита.

$$\Delta G_P = \int_1^P \Delta V dP. \quad (2)$$

Тем не менее, прямой синтез алмаза из графита возможен лишь при давлениях выше 100 кбар, что не соответствует данной границе перехода графит-алмаз. Для понижения давления на практике используются различные системы металлов растворителей-катализаторов, известны также синтезы и из неметаллических систем. В общем случае работа образования зародыша алмаза в металле-растворителе определяется как [18]:

$$U = 16\pi h^6 \sigma^3 / 3\Delta\mu^2, \quad (3)$$

где σ – поверхностная энергия раздела алмаз-металл, h^3 – объем атома углерода в алмазе, $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов алмаза и графита.

Сопоставление проведенных расчетов по определению давления (P) и температуры (T) алмазообразования в кимберлитах (40–90 кбар и 1000–1600 °C) [16, 42, 43, 66] и известные экспериментальные данные по синтезу алмаза показывают, что алмаз при данных

P и T может образовываться из металл-углеродных, карбонатно-силикатных расплавов и водно-двууглекислых флюидов (рис. 2). На этом основании можно также заключить, что образование алмазов в мантии из расплавов может происходить лишь при температурах и давлениях более 1150 °С и 45 кбар. Это соответствует глубинам порядка 135 км под стабильными блоками литосферы (кратонами) и большим глубинам в зоне окраинных подвижных поясов (рис. 4). При меньших T и P , отмеченных для алмазных включений, рост алмаза мог осуществляться в процессе эволюции кимберлитовых расплавов из углеводородных флюидов на уже образовавшихся частицах [67]. Для мантийных алмазов отмечается тенденция увеличения размерности кристаллов с уменьшением количества азота. Примером этого являются практически все известные крупные алмазы, достигающие размеров в несколько сантиметров, – для них характерно отсутствие азота [41, 53]. Высокие содержания азота отмечаются в более мелких кристаллах.

Для кристаллов малых размеров условия фазового равновесия могут быть существенно ниже [20, 40, 46, 51]. Это связано с тем, что для них возрастает роль поверхностной энергии, вклад которой в термодинамический потенциал становится значительным. По модели, представленной Чайковским и Розенбергом [20], поверхность перехода алмаз-графит уходит в область низких давлений при размерах кристаллов менее 100 нм, а при нормальном давлении стабильны частицы алмаза размером в 1 нм (рис. 3А). По модели [51] при нормальном давлении частицы алмаза размером до 5 нм энергетически более стабильны, чем частицы графита аналогичного размера. По моделям [40, 46] для кривых равновесия нанографит-наноалмаз размерность стабильного наноалмаза при нормальном давлении уменьшается от 15 до 3 нм в интервале температур от 0 до 1500 °К, что соответ-

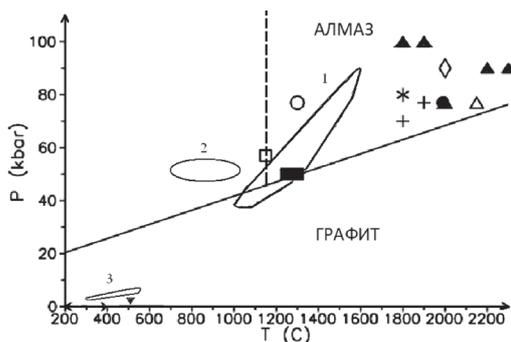


Рис. 2. Нижние пределы синтеза макроалмазов из различных растворителей-катализаторов: □ – карбонатов [58], ■ – переходных металлов [31,32], ○ – ($H_2O + CO_2$) [49], + – силикатов (кимберлит) [28], * – серы (S) [61], ● – H_2O [45], Δ – гидроксидов [24], ◇ – оксидов [63], ▲ – прямой синтез [44, 57], микронных и наноразмерных алмазов, синтезированных из органики (▼) [17], ультрамикроалмазов, синтезированных из органики [54] и алмазоидов (↔) относительно P – T параметров образования мантийных алмазов (1) [42, 43, 64], метаморфических УНР парагенезисов (2) [62, 64] и зеленосланцевой фации метаморфизма (3)

ствует характеру изменения по кривой, предложенной Чайковским и Розенбергом [20] (рис. 3). На этих основаниях можно прийти к выводу о том, что с учетом термодинамических параметров наиболее оптимальной для роста наноалмазов является область низких температур.

Наряду с термодинамическими условиями стабильности алмаза должны выполняться и некоторые кинетические условия. Образование алмаза из графита всегда связано с большими энергозатратами, так как связь С–С графита в слое является ковалентной с высокой энергией разрыва (524 кДж/моль). Поэтому основным кинетическим условием на сегодняшний день считается создание достаточно высокой температуры кристаллитов. Такая повышенная температура может локально создаваться ионно-лучевым осаждением, бомбардировкой поверхности ионами инертных газов и другими методами, что и используется при получении наноалмазов при низких давлениях методами химического осаждения из газовой фазы (CVD).

При одновременном синтезе графита (g) и алмаза (d) важными факторами являются величины соотношения их критических радиусов. В работе [64] показано, что из соотношений поверхностных энергий σ_g/σ_d для наноразмерных частиц имеем:

$$r_g/r_d = \Delta\mu_d/\Delta\mu_g \quad (4)$$

Из приведенных в работе [64] зависимостей следует, что выражение (4) в конечном итоге зависит от соотношения давления в системе и равновесных давлений углеродсодержащего газа над графитом и алмазом:

$$\Delta\mu_g = RT \ln(P_i/P_{i,d}), \quad (5)$$

$$\Delta\mu_d = RT \ln(P_i/P_{i,d}^g), \quad (6)$$

где P_i и $P_{i,d}$ – реальное и равновесное давления углеродсодержащего газа, из которого происходит образование свободного углерода. В условиях термодинамической стабильности графита $P_{i,g} < P_{i,d}$.

Условия образования частиц графита соответствуют $P_{i,g} < P_{i,d}$ (тогда $r_g < r_d$), в то время как условия образования частиц алмаза соответствуют $P_{i,g} > P_{i,d}$ (тогда $r_g > r_d$). Разница между $\Delta\mu_g$ и $\Delta\mu_d$ зависит от разницы соотношений $P_i/P_{i,g}$ и $P_i/P_{i,d}^g$, при низких $P_{i,g,d}$ она стремится к 0. Это отвечает оптимальным условиям образования алмаза из газовой смеси в условиях термодинамической стабильности графита. Расчеты в системе O–H–C показывают, что при определенных давлениях кислорода $P_{CH_4,g} \approx P_{CH_4,d}$, что соответствует условиям стабилизации алмаза. Данные условия возможны в диапазоне величин фугитивности кислорода, близком к верхнему пределу устойчивости углерода в этой системе по кислороду – буферу CCO, определяющемуся реакциями разложения CO и CO₂, где равновесное давление метана резко падает при невысоких давлениях [64]. Такому «алмазному» флюиду при давлениях выше атмосферного соответствуют составы CO₂–H₂O–CH₄. Из синтезов алмаза известно, что вода в надкритическом состоянии ($T > 375$ °С и $P > 220$ бар) является благоприятной средой для роста алмаза, поскольку образует при реакциях с углеводородами различные промежуточные соединения, способствующие его росту [34]. Таковыми являются CH₃, CH₂, CH₃OH, CH₂OH, HO₂,

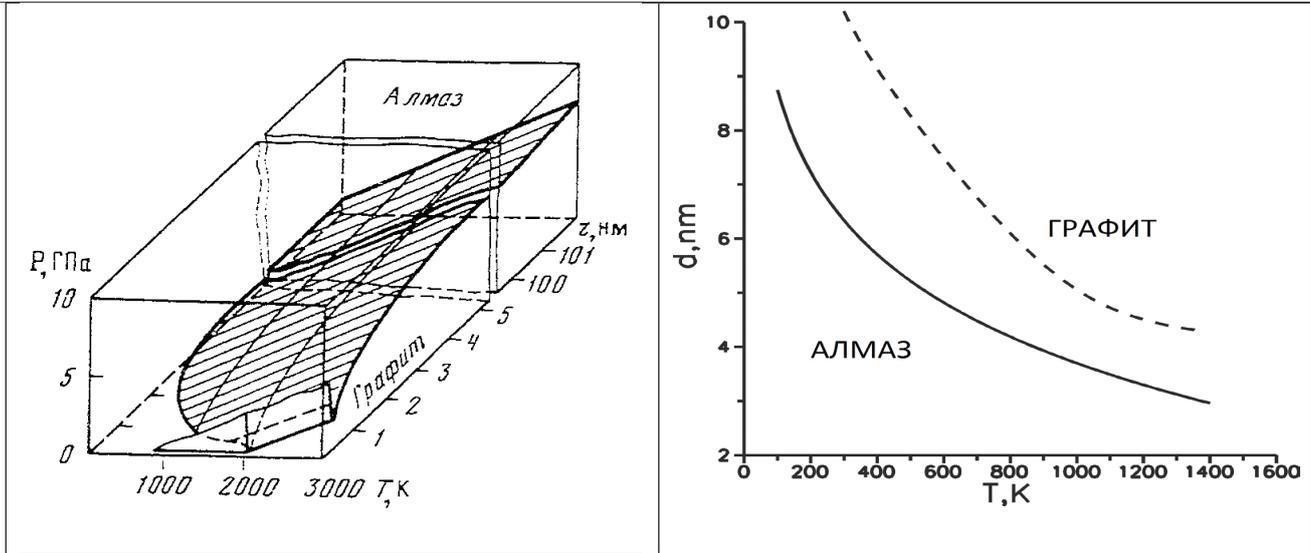


Рис. 3. Фазовые диаграммы Чайковского и Розенберга [20] для графит-алмаза в координатах температуры, давления и радиуса зародыша (А); Янга с соавторами [46] (сплошная линия) и Гамарника [40] (прерывистая линия) в координатах температуры и радиуса зародыша (в нанометрах) при нормальном давлении (Б)

H_2O_2 , Н, ОН [27]. Добавки CO_2 ведут к дополнительному образованию CH_3 , являющемуся основным стимулятором роста алмаза при этом процессе [71].

Из экспериментов по метастабильному росту алмаза из газовой фазы известно специфическое перераспределение изотопов углерода между графитом и алмазом. Алмаз более обогащен тяжелым ^{13}C , в то время как графит – более легким ^{12}C [4, 19]. Такое перераспределение приводит к увеличению плотности алмаза и уменьшению его объема, и наоборот, уменьшению плотности графита и увеличению его объема. Это ведет к стабилизации алмаза по отношению к графиту: снижает равновесное давление углеродсодержащего газа над алмазом (P_i^a) и увеличивает его над графитом (P_i^g). По логике этого явления стабилизации алмазного зародыша может способствовать вхождение в его структуру атома азота по реакции:

$$NH_3 \rightarrow N^{+3} + 3H^- \text{ (I)}$$

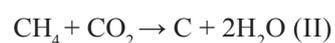
Азот обладает большим атомарным весом и должен еще больше, чем это делает ^{13}C , увеличивать плотность алмаза и уменьшать его объем, стабилизируя его таким образом. Подтверждением этого служат эксперименты по получению алмазов с размерами от 70 нм до 1 мкм при температуре 500 °С и давлении менее 1000 атм из органических смесей в присутствии азота [17].

Особенности метаморфогенных микроалмазов

Из рис. 2 следует, что оцененные P – T параметры для гранат-клинопироксеновых высокобарических коровых парагенезисов гораздо ниже области синтеза алмазов из металл-углеродных, карбонатно-силикатных и других расплавов. Поэтому модель образования коровых месторождений микроалмазов за счет высоких температур и давлений не применима. Об этом же говорит отсутствие расплавных включений в кокчетавских алмазах.

На сегодняшний день наиболее изученным и значимым объектом среди известных проявлений коровых метаморфогенных алмазов является Кокчетавское

месторождение в Северном Казахстане. Известно, что характерной особенностью кокчетавских метаморфогенных алмазов является высокое содержание примесного азота, достигающее 11150 ppm (1,1%) [36, 38], при этом отмечено, что изотопный состав углерода в графите обеднен изотопом $\delta^{13}C$, а в алмазе – наоборот, обогащен им [7]. Это может являться следствием одновременного образования графита и алмаза в метастабильных условиях из газовой фазы. На основании равновесных соотношений изотопов для кокчетавских алмазов был сделан вывод, что они могли образовываться в температурном интервале от 540 до 640 °С в присутствии флюида [36]. Такие температуры достаточно близки к процессам вторичной переработки минералов в пределах зеленосланцевой фации. Поэтому весьма вероятным для этих алмазов может быть механизм их образования за счет флюидов при температурах и давлениях, соответствующих термодинамической стабильности графита [7]. В пользу этого говорит аномально высокое содержание азота в алмазах, при этом кокчетавские алмазы более обогащены тяжелыми изотопами $\delta^{15}N$, чем кимберлитовые. Для них отмечается тенденция увеличения размерности кристаллов с уменьшением количества примесей азота [36]. Данная закономерность объясняется эффектом стабилизации алмазного зародыша в области его метастабильности за счет увеличения его плотности при вхождении более тяжелого по отношению к углероду азота, описанного выше, и подтверждается экспериментально [17]. Азот в виде аммония (NH_4^+) может выделяться в значительных количествах при метаморфических реакциях зеленосланцевой фации метаморфизма [33] и стабилизировать образование микроалмазов в ходе дальнейшей реакции (I). Образование больших кристаллов могло происходить за счет их последующего наращивания из флюида на уже имеющуюся затравку. При таких невысоких температурах рост алмаза происходит по реакции [12]:



Расчет алмазо-стабилизирующего флюида показал, что для данных условий метаморфизма месторождения, соответствующих условиям существования надкритической воды, оптимальной областью образования алмаза из метана в системе О–Н–С является флюид существенно водно-двууглекислого состава со следами УВ [15], что соответствует составу флюидных включений кокчетавских алмазов [38]. В данных условиях, как было отмечено выше, могли образовываться промежуточные продукты реакций, стимулирующие последующий рост алмаза на образовавшиеся зародыши. Таким образом, можно уверенно сказать, что кокчетавские алмазы могли образоваться за счет гидротермальных флюидов при температурах менее 700 °С и давлениях в несколько кбар в зоне термодинамической устойчивости графита. Нижней границей образования микроалмазов можно считать нижнюю границу регионального метаморфизма (фацию зеленых сланцев), температуры и давления которой соответствуют надкритическим параметрам P – T воды. Эта граница может проходить на глубинах от 13 до 26 км, в зависимости от геологических ситуаций, характеризующихся различными значениями теплового потока [23].

Отдельные находки высокобарических минералов, описанные различными авторами, являются уникальными и не могут выступать при поисках в качестве минералов-спутников (как пироп, хромдиопсид или хромшпинелиды для мантийных алмазов). Содержание микроалмазов на несколько порядков превышает содержание этих минералов в породах Кокчетавского массива, в то время как у мантийных минералов-спутников, имеющих все признаки глубинного происхождения, содержание в кимберлитах во много раз больше, чем у редких зерен алмазов, поэтому они и используются при поисках. Для кокчетавских алмазов таким минералом-спутником является графит [21], который по содержанию прямо коррелирует с алмазом [7, 22].

Участие органического вещества в образовании наноалмазов

Характерной особенностью космических «межзвездных» наноалмазов, обнаруженных в метеоритах и имеющих средний размер около 2 нм, является аномально высокое содержание в них примесного азота, достигающее 20000 ppm (2,0%) [60]. Отмечена их эмпирически установленная связь с органикой, основными компонентами которой являются гликолевые кислоты, полициклические ароматические углеводороды (фенантрен), ароматические углеводороды (инден) и азотсодержащие соединения – ацетамиды и лактамы [54]. В продуктах экспериментов, проведенных с этой смесью органических веществ при температурах 150–400 °С и давлениях ниже атмосферного, японские ученые обнаружили линии алмаза в рамановских спектрах и микродифракционных паттернах [48]. Такие температуры образования соответствуют синтезам алмазоидов, присутствующих в космических объектах в ассоциации с наноалмазами [30]. Можно предположить, что они образуют здесь с последними ряд структурных переходов с изменяющимся отношением Н/С.

Из ассоциативности «межзвездных» алмазов с органическим веществом можно заключить, что наноалмазы могут быть обнаружены в породах земной коры, в процессе образования которых участвовало органическое вещество (как биотическое, так и абиотическое). Исходя из соответствия значений $\delta^{13}\text{C}$ метеоритных наноалмазов с нефтяными [1, 3], можно предположить вероятность их находок в продуктах эволюционирования нефтей и нефтеподобных веществ, в которых присутствуют алмазоиды. Наноалмазы могут ассоциироваться с различными асфальтенами и битумоидами, образующимися на стадиях позднего катагенеза и метагенеза при температурах более 150 °С. На этих стадиях литогенеза происходит преобразование нефтей с отделением легких летучих фракций и накоплением тяжелых фракций

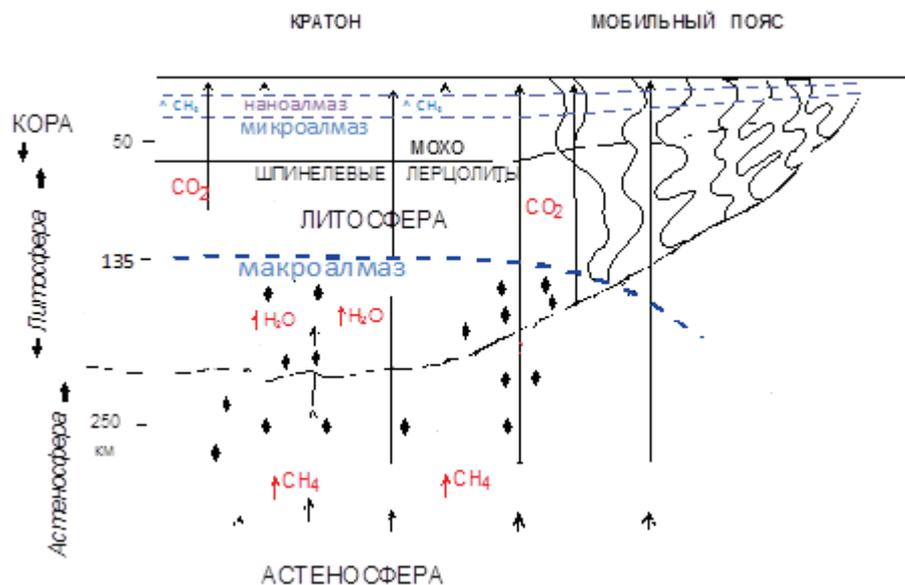


Рис. 4. Нижние границы устойчивости макро-, микро- и наноалмазов в соответствии с данными по глубинности стадий преобразования осадочных пород (катагенезиса, метагенезиса и регионального метаморфизма) из [8, 23], наложенные на схему модели алмазообразования в литосфере и астеносфере под древними кратонами и мобильными блоками [16]

битумоидов, происходят реакции карбонизации и образования свободного углерода. Такие процессы проявляются на глубинах 5–10 км в зависимости от геологических ситуаций, характеризующихся различными значениями теплового потока [23]. Наноалмазы возможны в асфальтинизированных серпентинитах, углях и антраксолитах [52, 54]. Находки наноалмазов в углеподобном веществе и шунгитах подтверждают этот вывод [5, 6].

Заключение

Таким образом, есть основания заключить, что природные алмазы могут образовываться в широком интервале температур и давлений, как в термодинамической области стабильности алмаза, так и в области его метастабильности, при этом их размерность возрастает с глубиной, по мере роста P и T (рис. 4). Общей чертой для всех упомянутых типов является их ассоциированность с азотом, который является их основной примесью. Вхождение атомов азота в

структуру алмаза является стабилизирующим фактором их образования – как в условиях их термодинамической стабильности, так и в условиях их метастабильности. Наиболее существенные различия наблюдаются в содержании примесей азота, которое возрастает от макро- к микро- и далее к наноалмазам, достигая в последних гигантских величин в 20000 ppm (2%), в 5 раз превышая максимальные значения для мантийных разновидностей. Образование всех 3 групп во многом связано с флюидными процессами и присутствующими в них углеводородами, роль которых возрастает с уменьшением размерности, о чем говорит обогащение углерода легким изотопом ^{12}C (рис. 1), при этом значения $\delta^{13}\text{C}$ метеоритных наноалмазов соответствуют нефтяным [1, 3]. На основании этого можно заключить, что весьма перспективным может оказаться гидротермальный синтез наноалмазов из нефти и ее отходов в условиях относительно низких температур и давлений [14, 65].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилов Е.Я., Кулибакина И.Б., Старосельский В.И., Арефьев О.А. Изопренаны и изотопный состав углерода – геохимические показатели генетической природы нефтей // Геология нефти и газа. – 1990. – № 2. – С. 32–34.
2. Галимов Э.М. Вариации изотопного состава алмазов и их связь с условиями образования // Геохимия. – 1984. – № 8. – С. 1091–1117.
3. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. – М.: Недра, 1973. – 384 с.
4. Галимов Э.М., Прохоров В.С., Федосеев Д.В., Варнин В.П. Гетерогенные изотопные эффекты по углероду при синтезе графита и алмаза из газа // Геохимия. – 1973. – № 3. – С. 416–425.
5. Дубинчук В.Т., Коченов А.В., Пеньков В.Ф., Сидоренко Г.А., Успенский В.А. О новообразованиях в органическом веществе осадочных пород под воздействием радиоактивного излучения // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 231. – С. 973–976.
6. Ковалевский В.В. Природные карбиды в шунгитовых породах // XXI съезд минералогического общества. Тезисы. – СПб., 2010.
7. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М., Надеждина Е.Д., Щуколюков Ю.А. Новый генетический тип алмазных месторождений. – М.: Научный мир, 1999. – 221 с.
8. Неручев С.Г., Рогозина Е.А. Геохимические основы прогноза нефтегазоносности. Курс лекций для молодых специалистов. – 2010. – 279 с.
9. Новгородова М.И., Юсупов Р.Г., Дмитриева М.Т. Кубический карбид кремния в сростании с графитом и алмазом из мумие // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 277. – С. 1222–1227.
10. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1984. – 170 с.
11. Розен О.М., Зорин Ю.М., Заячковский А.А. Обнаружение алмаза в связи с эклогитами в докембрии Кокчетавского массива // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 203. – С. 674–676.
12. Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.А. Химический синтез алмаза. Аспекты общей теории // Успехи химии. – 1993. – Т. 62. – С. 99–117.
13. Симаков С.К. Образование алмазов различной размерности в природных процессах // Доклады Академии наук. – 2014. (Принято к печати.)
14. Симаков С.К. Наноалмазы в нефти и её отходах: новый аспект утилизации // Биосфера. – 2012. – Т. 4. – С. 463–467.
15. Симаков С.К. Образование наноалмазов в природных процессах при низких P – T параметрах из флюидных систем // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 436. – С. 390–393.
16. Симаков С.К. Физико-химические условия образования алмазоносных парагенезисов эклогитов в породах верхней мантии и земной коры. – М., 2003. – 190 с.
17. Симаков С.К., Дубинчук В.Т., Новиков М.П., Дроздова И.А. Образование алмаза из углеродсодержащего флюида при P – T параметрах, соответствующих земной коре // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 421. – С. 98–100.
18. Федосеев Д.В., Дерягин Б.В., Варшавская И.Г., Семенова-Тян-Шанская А.С. Кристаллизация алмаза. – М.: Наука, 1984. – 134 с.
19. Федосеев Д.В., Галимов Э.М., Варнин В.П., Прохоров В.С., Дерягин Б.В. Фракционирование изотопов углерода в процессе физико-химического синтеза алмаза // Доклады Академии наук. – 1971. – Т. 201. – С. 1149–1151.
20. Чайковский Э.Ф., Розенберг Г.Х. Фазовая диаграмма углерода и возможность по-

- лучения алмаза при низких давлениях // Доклады Академии наук. – 1984. – Т. 279. – С. 1372–1375.
21. *Шуმიлова Т.Г.* Способ поисков алмазов некимберлитового типа // Патент РФ № 2087012. 1997.
22. *Шуმიлова Т.Г.* Минералогия самородного углерода. – Екатеринбург, 2003. – 315 с.
23. *Янаскурт О.В.* Аспекты теории постседиментационного литогенеза // Литосфера. – 2005. – № 3. – С. 3–30.
24. *Akashi M., Kanda H., Yamaoka S.* High pressure synthesis of diamond in the system of graphite-sulfate and graphite-hydroxide // Jap. J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 29. – P. L1172–1174.
25. *Alexander C.M. O'D., Russell S.S., Arden J.W., Ash R.D., Grady M.M., Pillinger C.T.* The origin of chondritic macromolecular organic matter: A carbon and nitrogen isotope study // Meteoritics Planet. Sci. – 1998. – Vol. 33. – P. 603–622.
26. *Anders E.A., Zinner E.* Interstellar grains in primitive meteorites: Diamond, silicon carbide, and graphite // Meteoritics. – 1993. – Vol. 28. – P. 490–514.
27. *Antal M.J.Jr., Brittain A., DeAlmeida C., Ramayya S., Roy J.C.* Heterolysis and homolysis in supercritical water // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. – 1987. – Vol. 329. – P. 77–86.
28. *Arima M., Inoue M.* High pressure experimental study on growth and resorption of diamond in kimberlite melt. VIth Intern. Kimb. Conf. Extended Abstracts. – Novosibirsk, 1995. – P. 8–10.
29. *Badziag P., Verwoerd W.S., Ellis W.P., Greimer N.R.* Nanometer-sized diamonds are more stable than graphite // Nature. – 1990. – Vol. 343. – P. 244–245.
30. *Bauschlicher C.W., Liu Y.Jr., Ricca A., Mattiotta A.L., Allamandola L.J.* Electronic and vibration spectroscopy of diamondoids and the interstellar infrared bands between 3.35 and 3.55 μ // Astrophys. J. – 2007. – Vol. 671. – P. 458–469.
31. *Bundy F.R.* The P-T Phase and relation diagram for C elemental carbon // J. Geophys. Res. – 1980. – Vol. 85. – P. 6930–6936.
32. *Bundy F.R., Bovenkerk H.P., Strong H.M., Wentorf R.H.Jr.* Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 35. – P. 383–391.
33. *Busigny V., Bebout G.E.* Nitrogen in the silicate Earth: speciation and isotopic behavior during mineral-fluid interactions // Elements. – 2013. – Vol. 9. – P. 353–358.
34. *Capelli M.A.* Apparatus and method for synthesizing diamond in supercritical water: US Patent 5417953A, 1995.
35. *Cartigny P.* Stable isotopes and the origin of diamond // Elements. – 2005. – Vol. 1. – P. 79–84.
36. *Cartigny P., De Corte K., Shatsky V.S., Ader M., De Paepe P., Sobolev N.V., Javoy M.* The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study // Chem. Geol. – 2001. – Vol. 176. – P. 265–281.
37. *Dahl J.E., Liu S.G., Carlson R.M.K.* Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules // Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 96–99.
38. *De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S., De Paepe P., Sobolev M.V., Jovay M.* Characteristics of microdiamond from UHPM rocks of the Kokchetav massif (Kazakhstan) // Proc. 7th Intern. Kimberlite Conf. – 1999. – Vol. 1. – P. 174–182.
39. *Dobrzhinetskaya L.F., Eide E.A., Larsen R.B., Sturt B.A., Tronnes R.G., Smith D.C., Taylor W.R., Posukhova T.V.* Microdiamonds in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway // Geology. – 1995. – Vol. 23. – P. 597–600.
40. *Gamarnik M.Y.* Energetical preference of diamond nanoparticles // Phys. Rev. B: Condensed Matter. – 1996. – Vol. 54. – P. 2150–2156.
41. *Gurney J.J., Helmstaedt H.H.* Type IIa diamonds and their enhanced economic significance // Proc. 10th Intern. Kimb. Conf. – Bangalore, India, 2012. – Long Abstract No 123.
42. *Haggerty S.E.* Diamond in a multy-constrained model // Nature. – 1986. – Vol. 320. – P. 34–38.
43. *Harris J.W.* Diamond geology // Field J.E. (Ed.) The Properties of Natural and Synthetic Diamond. – London : Acad. Press, 1992. – P. 345–393.
44. *Hirano S., Shimono K., Naka S.* Diamond formation from glassy carbon under high pressure and temperature conditions // J. Mater. Sci. – 1982. – Vol. 17. – P. 1856–1862.
45. *Hong S.M., Akashi M., Yamaoka S.* Nucleation of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 200. – P. 326–328.
46. *Jiang Q., Li J.C., Wilde G.* The size dependence of the diamond-graphite transition // J. Phys: Condensed Matter. – 2000. – Vol. 12. – P. 5623–5627.
47. *Kirkley M.B., Gurney J.J., Otter, M.L., Hill S.J., Daniels L.R.* The application of C isotope measurements to the identification of the sources of C in diamonds – a review // Appl. Geochem. – 1991. – Vol. 6. – P. 477–494.
48. *Kouchi A., Nakano H., Kimura Y., Kaito C.* Novel routes for diamond formation in interstellar ices and meteoritic parent bodies // Astrophys. J. – 2005. – Vol. 626. – P. L129–L132.
49. *Kumar M.D.S., Akashi M., Yamaoka S.* Formation of diamond from supercritical H₂O + CO₂ fluid at high pressure and temperature // J. Cryst. Growth. – 2000. – Vol. 213. – P. 326–328.
50. *Larsen R.B., Eide E.A., Burke E.A.J.* Evolution of metamorphic volatile during exhumation of microdiamond-bearing granulites in the Western Gneiss Region, Norway // Contrib. Mineral. Petrol. – 1988. – Vol. 133. – P. 106–121.
51. *Lewis R.S., Ming T., Wacker J.F., Anders E., Steel E.* Interstella diamonds in meteorites // Nature. – 1987. – Vol. 326. – P. 160–162.
52. *Manuella F.C.* Can nanodiamonds grow in serpentinite-hosted hydrothermal systems? A theoretical modelling study // Mineral. Magaz. – 2013. – Vol. 77. – P. 3163–3174.

53. Moore A.E. Type II diamonds: Flamboyant Megacrysts? // *South Afr. J. Geol.* – 2009. – Vol. 112. – P. 23–38.
54. Nakano H., Kouchi A., Arakawa M., Kimura Y., Kaito C., Ohno H., Hondoh T. Alteration of interstellar organic materials in meteorites' parent bodies: a novel route in diamond formation // *Proc. Jap. Acad. Ser. B.* – 2002. – Vol. 78. – P. 277–281.
55. Newton J., Bischoff A., Arden J.W., Geiger T., Pillinger C.T. Acfer 094, a uniquely primitive carbonaceous chondrite from the Sahara // *Meteoritics.* – 1995. – Vol. 30. – P. 47–56.
56. Okay A.I. Petrology of diamond and coesite-bearing metamorphic terrain Dabie Shan, China // *Eur. J. Mineral.* – 1993. – Vol. 5. – P. 659–675.
57. Onodera A., Irie Y., Higashi K., Umemura J., Takenaka T. Graphitisation of amorphous carbon at high pressures to 15 GPa // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 64. – P. 2611–2614.
58. Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature.* – 1999. – Vol. 400. – P. 417–418.
59. Pechnikov V.A., Kaminsky F.V. Diamond potential of metamorphic rocks in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // *Eur. J. Mineral.* – 2008. – Vol. 20. – P. 395–413.
60. Russel S.S., Arden J., Pillinger T. A carbon and nitrogen isotope study of diamond from primitive chondrites // *Meteor. Plan. Sci.* – 1996. – Vol. 31. – P. 343–355.
61. Sato K. and Katsura T. Sulfur: a new solvent-catalyst for diamond synthesis under high-pressure and high-temperature conditions // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – Vol. 223. – P. 189–194.
62. Schertl H.P., Sobolev N.V. The Kokchetav Massif, Kazakhstan: "Type locality" of diamond-bearing UHP metamorphic rocks // *J. Asian Earth Sci.* – 2013. – Vol. 63. – P. 5–38.
63. Shul'zenko A.A., Getman A.F. Verhahren zur synthese von diamanten // German Patent. № 2032103, 1971.
64. Simakov S.K. Metastable nanosized diamond formation from C-H-O fluid system // *J. Mater. Res.* – 2010a. – Vol. 25. – P. 2336–2340.
65. Simakov S.K. Perspectives of nanodiamond formation from the organic matter at low *P-T* parameters. *Nature Precedings.* – 2010b. – doi:10.1038/npre.2010.4924.1.
66. Simakov S.K. Garnet-clinopyroxene and clinopyroxene geothermobarometry of deep mantle and crust eclogites and peridotites // *Lithos.* – 2008. – Vol. 106. – P. 125–136.
67. Simakov S.K. Redox state of Earth's upper mantle peridotites under the ancient cratons and its connection with diamond genesis // *Geoch. Cosm. Acta.* – 1998. – Vol. 62. – P. 1811–1820.
68. Sobolev N.V., Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks; a new environment for diamond formation // *Nature.* – 1990. – Vol. 343. – P. 742–746.
69. Stachel T., Harris J.W. The origin of cratonic diamonds – Constraints from mineral inclusions // *Ore Geol. Rev.* – 2009. – Vol. 34. – P. 5–32.
70. Tielens A.G.G.M., Seab C.G., Hollenbach D.J., McKee C.F. Shock processing of interstellar dust: Diamonds in the sky // *Astroph. J.* – 1987. – Vol. 319. – P. L109–L113.
71. Wehley P.A., Tester J.W. Fundamental kinetics of methanol oxidation in supercritical water // *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.* – 1989. – Vol. 406. – P. 259–275.

