Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 4, с. 230 – 236 © 2020 г. 25 февраля

КР спектроскопический анализ нанополикристаллического алмаза, полученного из шунгита при 15 ГПа и 1600 °C

В. П. Афанасьев[+], *К. Д. Литасов*[*], *С. В. Горяйнов*[+1)], *В. В. Ковалевский*[×]

[+]*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 108840 Москва, Троицк, Россия*

[×]*Институт геологии Карельского научного центра РАН, 185910 Петрозаводск, Россия*

Поступила в редакцию 30 декабря 2019 г.
После переработки 23 января 2020 г.
Принята к публикации 23 января 2020 г.

Обработка образцов шунгита (Карелия, Россия) при высоком давлении (15 ГПа) и температуре (1600 °C) в течение 2 ч привела к трансформации шунгита в алмаз. Сравнивая КР спектры алмазного материала, полученного из шунгита, и карбонадо — редкой разновидности кубического алмаза, иногда называемой "черным алмазом", мы обнаружили их значительное сходство. Наши данные свидетельствуют о возможном росте карбонадо из шунгитоподобного природного материала, что может являться одним из путей возникновения карбонадо в земных условиях.

DOI: 10.31857/S0370274X20040050

1. Введение. Поликристаллические наноалмазы широко используются для различных приложений в качестве сверхтвердых материалов. Наноразмерные поликристаллические алмазные материалы синтезируют различными способами, например, в ударных волнах, с использованием ультразвуковой кавитации пузырьков, в вакуумной среде путем осаждения углеродсодержащей плазмы и в гидростатических условиях при высоких P–T параметрах [1–3]. Поликристаллические алмазы, полученные из графита в квазигидростатической среде при высоком давлении и температуре, показали высокую однородность и значительную твердость, которая превышает таковую кимберлитового или синтетического монокристаллического алмаза [3, 4]. Заметим, что выращенные при высоких P–T-условиях нанополикристаллические алмазы имеют в среднем более высокую твердость, чем спеченные наноалмазы [3]. В некоторых публикациях сообщается об еще более твердых модификациях углерода, таких как фуллерит [5], но эти данные подвергаются сомнению с точки зрения теории упруго-пластических деформаций, квантово-химических расчетов и методики измерения твердости [6].

Среди природных поликристаллических алмазов выделяют баллас (сфероидальные лучистые формы выделений) и карбонадо, которые бывают черного цвета (или черный алмаз) и других оттенков, обычно зеленого и серого [7, 8]. Поликристаллические синтетические алмазы часто называют синтетическими карбонадо [9], величина зерен которых варьируется от микро- до нанометровых размеров. Испытания прочности и износостойкости сверлильных буровых головок с покрытием на основе природного или синтетического карбонадо показало их высокую эффективность, превышающую таковую при использовании кимберлитовых алмазов [10]. Столь высокая прочность и износостойкость материалов из карбонадо связана с его поликристаллической нанотекстурой, составленной из плотно сросшихся алмазных блоков, так что для любых режущих плоскостей имеются алмазные кристаллиты с ориентацией (111), которая имеет наиболее высокие модули упругости. Также известно, что твердость наноалмаза в некоторых случаях выше таковой макрокристалла алмаза [10–13], поэтому поликристаллические наноалмазы используют для создания наковален второй ступени в аппаратах сверхвысоких (мегабарных) давлений [14, 15].

В связи с ценными прочностными свойствами карбонадо был налажен промышленный синтез карбонадоподобных алмазных материалов: балласа при $P = 6{-}7$ ГПа и карбонадо (или борта) при $P = 8{-}12$ ГПа с использованием в обоих случаях типичной температуры в диапазоне $T \sim 600{-}800$ °C. Баллас состоит из определенным образом ориентированных кристаллитов, тогда как борт – из однородно ориентированных кристаллитов, т.е. без пре-

1)e-mail: svg@igm.nsc.ru

имущественной ориентации, с меньшими размерами кристаллитов.

Происхождение карбонадо как особой формы кубического алмаза остается загадочным, поскольку карбонадо отличается от кимберлитовых алмазов по изотопному составу $^{13}C/^{12}C$ (в карбонадо значительно более легкий изотопный состав) и химическому составу включений [7, 8]. Причем были выдвинуты различные гипотезы, объясняющие появление карбонадо в редких месторождениях на Земле. Имеются гипотезы их космического происхождения: карбонадо возникает в результате падения углеродистого метеорита на Землю; карбонадо появляется вне Солнечной системы и затем доставляется в метеорите на Землю. Выдвигались также гипотезы о земном происхождении карбонадо, которые пока не поддержаны убедительными доказательствами, поскольку имеются различия в изотопном составе $^{13}C/^{12}C$ и составе включений в природных и синтетических образцах, несмотря на получение карбонадоподобных алмазных материалов в промышленных количествах.

Согласно [8] образцы карбонадо (Бразилии) содержат следующие типичные включения: флоренцита, ортоклаза, кварца и каолинита, которые расположены в порах, между зерен и считаются вторичными по происхождению. Отметим, что флоренцит – фосфат, а другие типичные включения карбонадо являются силикатами: ортоклаз $K(AlSi_3O_8)$, каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ и кварц SiO_2. Первичными включениями в карбонадо считаются природные Fe, SiC и Ni-Pt сплав. Этот состав значительно отличается от состава включений в кимберлитовых алмазах, в котором типичными являются включения граната, оливина, пироксена, магнезита и окиси железа. В связи с этими различиями в настоящее время нет общепринятой концепции о происхождении природного карбонадо.

Нами была поставлена задача получения алмазных материалов и последующего изучения их свойств методом спектроскопии КР, используя при синтезе шунгит в качестве исходного углеродного материала, подвергнутого воздействию более высоких $P{-}T$ параметров (до $P = 15$ ГПа, $T = 1600\,°C$), нежели ранее использовались для получения синтетических карбонадо-подобных материалов. Выбор высокого давления 15 ГПа вызван намерением получить алмазный материал с преимущественными sp^3-связями и малой долей sp^2-связей (примесей графита), поскольку известно, что доля графита уменьшается с ростом давления синтеза поликристаллического алмаза [16]. Высокое давление также способствует лучшему срастанию алмазных кристаллитов.

2. Методика. Для экспериментов при высоких $P{-}T$ параметрах были использованы два образца шунгита из месторождения вблизи села Шуньга (Карелия, Россия): образец Ш-# 1 с содержанием углерода 60 %, где остальную часть (40 %) в весовом соотношении составляла минеральная компонента, и образец Ш-# 2 с содержанием углерода 98 % и минеральной компонентой 2 %. Обработка образцов шунгита при высоком давлении ($P = 15$ ГПа) и температуре ($T = 1600\,°C$) в инертных тугоплавких рениевых ампулах проводилась в течение 2 ч, используя большой многопуансонный пресс Discoverer-1500 DIA-type (ИГМ СО РАН, Новосибирск) [17, 18]. Сжатие проводилось без добавления других веществ в качестве среды. После снижения максимальных $P{-}T$ параметров и выдержки системы, проводилось медленное снижение $P{-}T$ до комнатных величин, в результате были получены два образца (обработанный шунгит # 002249 Shungite-HPT C = 60 % и обработанный шунгит # 002250 Shungite-HPT C = 98 %), которые затем были извлечены из металлической Re-ампулы при комнатных $P{-}T$ условиях на воздухе. Диаметр и высота цилиндрических образцов составляли 2 мм.

Для сравнения исходных (с концентрацией C $\sim$ 60 % и C $\sim$ 98 %) и HP-HT обработанных образцов шунгита с другими углеродистыми образцами были сняты следующие КР спектры при комнатных условиях: зеленоватого образца природного карбонадо (Бразилия) с высоким содержанием углерода C $\gtrsim$ 98 % и монокристаллического алмаза (кимберлитовая трубка Удачная, Сибирская платформа, Россия). Для этого анализа нами были взяты поликристаллические агрегаты шунгита, карбонадо и HP-HT обработанных образцов шунгита в области их скола после извлечения из ампулы.

Кимберлитовый алмаз типа IIa с концентрацией азотных примесей < 20 ppm использовался в качестве эталонного образца монокристаллического алмаза, дающего спектр КР 1-го порядка с полосой 1332 см$^{-1}$, имеющей ширину 2 см$^{-1}$ при 22 °C (для возбуждающей линии 532 нм). Образец этого типа (diamond IIa) использовался ранее для изучения температурной зависимости ширины полосы КР алмаза, которая при экстраполяции в низкотемпературном пределе составила 1.4 см$^{-1}$ при $T = -273.2\,°C$ [19].

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRam HR800 в ИГМ СО РАН при возбуждении спектров двумя лазерными линиями: зеленой – 532.1 нм и ультрафиолетовой (УФ) линией 325 нм [20]. Мощность падающего на образец излучения была около 1 мВт. Спектральное разрешение в области около $\sim 1300\,\text{см}^{-1}$ составляло $2\,\text{см}^{-1}$ для зеленой возбуждающей линии и $3.2\,\text{см}^{-1}$ – для УФ линии. Точность в определении волнового числа полосы составляла $\pm 0.5\,\text{см}^{-1}$. Поскольку спектры при возбуждении линией 532.1 нм имели очень высокую люминесценцию, а при использовании УФ линии 325 нм – очень слабую люминесценцию, далее приведены только спектры КР, полученные при УФ возбуждении.

3. Результаты. Материал, полученный на основе шунгита, представляет собой смесь голубовато-зеленого цвета из нано-микрокристаллических алмазов и силикатов высокого давления. Он демонстрирует характерный спектр КР алмаза с одной интенсивной полосой при $1332\,\text{см}^{-1}$, соответствующей трижды вырожденной T_g-моде рассеяния 1-го порядка (рис. 1). Учитывая большую ширину КР полосы $\Gamma \sim 13{-}15\,\text{см}^{-1}$, превышающую таковую эталонного монокристаллического алмаза, $\Gamma_0 \sim 4.8\,\text{см}^{-1}$, полученный материал следует отнести к наноразмерному поликристаллическому алмазу [21]. Типичный размер кристаллитов (L) можно вычислить из данных КР (табл. 1) по формуле [1, 2]:

$$L = 160 \cdot 10^{-7}/(\Gamma - \Gamma_0), \tag{1}$$

где L измеряется в см, Γ (см^{-1}) – ширина алмазной полосы материала, $\Gamma_0 = 4.8\,\text{см}^{-1}$ – ширина полосы кимберлитового алмаза, измеренная со спектральным разрешением $3.2\,\text{см}^{-1}$ при возбуждении линией 325 нм и $T = 22\,°\text{C}$. Форма контура КР полосы алмазного материала (т.е. преобразованного шунгита) демонстрирует сильную асимметрию (рис. 2а) и

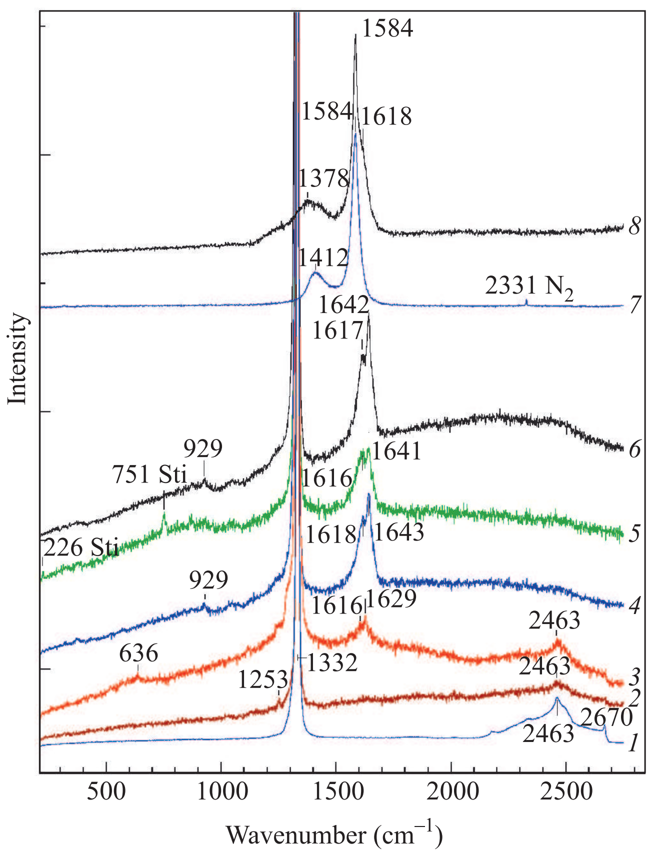

Рис. 1. (Цветной онлайн) КР спектры кимберлитового алмаза (*1*), природного карбонадо (Бразилия) (*2*–*3*), материала, полученного из шунгита при высоком давлении (15 ГПа) и температуре (1600 °C) (*4*–*6*), исходного шунгита (Шунга, Россия) (*7*) и кристаллического графита (*8*)

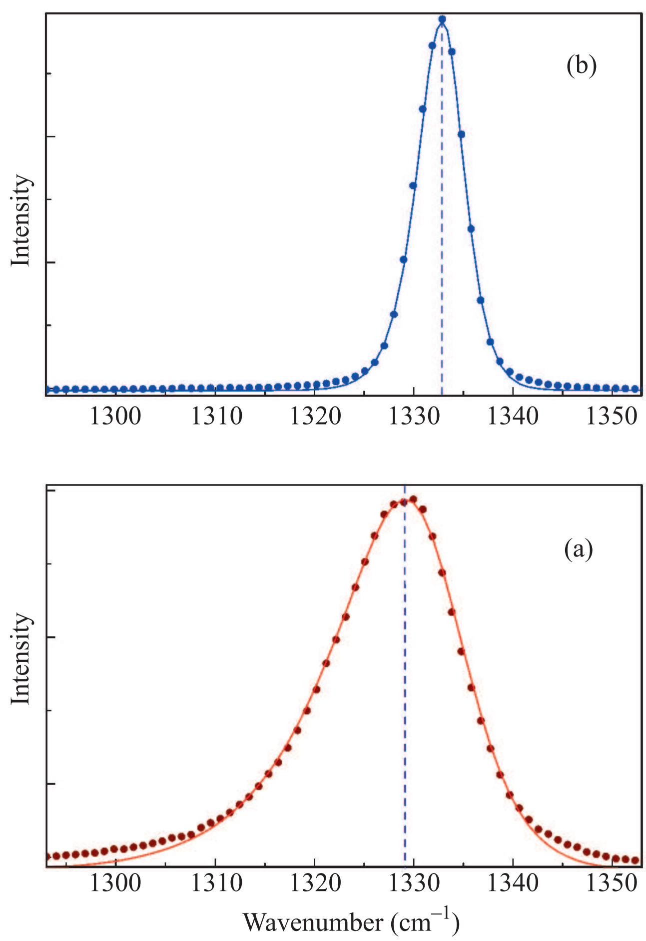

Рис. 2. (Цветной онлайн) Рассчитанные спектры наноразмерного алмазного кластера (сплошные линии) и экспериментальные спектры КР (точки) двух образцов: (a) – алмазного материала, полученного на основе шунгита (обработ. шунгит-3) (линия – расчет кластеров размером 15 нм); (b) – карбонадо carb-2 (линия – расчет кластеров размером 136 нм)

Таблица 1. Параметры КР спектров кимберлитового алмаза (Удачная, Якутия, Россия), шунгита (Шунга, Карелия, Россия), карбонадо (Бразилия) и поликристаллического алмаза, полученного на основе шунгита (обработанный при 15 ГПа, 1600 °C шунгит # 002250 Shungite-HPT C = 98 %). ν (см$^{-1}$) – волновое число полосы, Γ (см$^{-1}$) – ширина полосы на ее полувысоте, L (нм) – размер кристаллита. Спектры возбуждались ультрафиолетовой лазерной линией с длиной волны 325 нм

Образец	ν (см$^{-1}$) алмаза	Γ (см$^{-1}$) алмаза	L (нм) алмаза	ν (см$^{-1}$) G* графита	ν (см$^{-1}$) G2, G3 графита	ν (см$^{-1}$) D1, D2 графита	ν (см$^{-1}$) примесей
Кимберлит. алмаз	1332.2	4.8	∞				
Обработ. шунгит-1	1330.2	14.1	16.1	1618	— 1643		929 Grnt
Обработ. шунгит-2	1330.6	12.8	18.8	1616	— 1641		226,751 Sti
Обработ. шунгит-3	1329.3	15	14.7	1617	— 1642		929 Grnt
Карбонадо Carb-2	1332.4	5.7	136				
Карбонадо Carb-4TR	1331.9	5.5	214	1616	1629 —		636
Карбонадо Carb-3	1332.2	5.7	136				
Шунгит исх.				1584		1412 —	
Графит				1584		1378 1618	

G* – основная полоса КР графитовых включений в карбонадо и обработанном шунгите имеет положение 1616–1618 см$^{-1}$, которое сильно отличается от величины 1584 см$^{-1}$ шунгита и графита, типичной для частично разупорядоченного графита. D1 – полоса зарегистрирована в графите при 1378 см$^{-1}$ и шунгите при 1412 см$^{-1}$. Sti – стишовит, Grnt – гранат.

следует формуле, характеризующей алмаз с наноразмерными кристаллитами [1, 2]:

$$I(\nu) = \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 l^2/4)}{[\nu - \nu_1(q)]^2 + (\Gamma/2)^2} 4\pi q^2 dq, \qquad (2)$$

где q – относительный волновой вектор $q = q/q_0$, q_0 – волновой вектор на границе зоны Бриллюэна $q_0 = 2\pi/a$, l – относительный размер кристаллита $l = L/a$, L – размер кристаллита, параметр алмазной ячейки $a = 3.567$ Å, Γ – ширина алмазной полосы, зависящая от L по формуле (1), $\nu_1(q)$ – дисперсионная кривая вдоль одного направления, аппроксимированная функцией $\nu_1(q) = A + B\cos(\pi q)$, где $A = 1194$ см$^{-1}$, $B = 139.3$ см$^{-1}$ [1]. Согласно нашим спектрам, имеющим ширину алмазной полосы в диапазоне 13–15 см$^{-1}$, что отражает некоторый разброс в форме спектров КР и ширин полос (табл. 1), и формуле (1) средний размер зерен в полученном алмазном материале на основе шунгита составляет $\sim$ 15–19 нм.

На рисунке 1 также приведены КР-спектры карбонадо – редкого типа природного кубического алмаза из Бразилии (табл. 1). Спектры карбонадо похожи на спектры КР кимберлитового алмаза (Удачная, Россия), однако имеются заметные различия в форме спектров. Это проявляется в виде уширения алмазной полосы карбонадо до ~ 6 см$^{-1}$ в сравнении с таковой кимберлитового алмаза ~ 4.8 см$^{-1}$ (табл. 1), а также в наличии заметной асимметрии полосы алмаза (рис. 2b). Используя данные КР, по формуле (1) проведена оценка среднего размера кристаллитов в образце карбонадо из Бразилии $\sim$ 135–215 нм (табл. 1). Форма контура алмазной полосы КР использованных образцов карбонадо демонстрирует меньшую асимметрию, чем в преобразованном материале на основе шунгита, и также следует формуле (2) для алмаза с наноразмерными кристаллитами. Эти данные могут свидетельствовать о родстве нанотекстуры двух материалов – карбонадо и преобразованного шунгита, размеры нанокристаллитов которых, однако, отличаются почти в ~ 10 раз.

Спектры КР 2-го порядка обоих материалов при $\sim$ 2300–2610 см$^{-1}$ похожи между собой, а также схожи со спектром кимберлитового алмаза по виду и относительной (к интенсивности КР полос 1-го порядка) интегральной интенсивности (рис. 1). Следует отметить, что представленный на рис. 1 (*б*) спектр КР 2-го порядка полученного алмазного материала незначительно превышает уровень шумов.

В КР спектрах алмазного образца преобразованного шунгита, кроме алмазной полосы, имеются полосы графитовых включений, относящиеся к частично разупорядоченному графиту: G*-полоса при $\sim$ 1616–1618 см$^{-1}$ и G3-полоса при $\sim$ 1642–1643 см$^{-1}$, положение которых необычно. Отметим, что для частично разупорядоченного графита характерны полосы: основная G-полоса при $\sim$ 1580–1590 см$^{-1}$ и D2-полоса при ~ 1620 см$^{-1}$, связанная со степенью беспорядка [22]. В некоторых работах [12] отмечалось смещение положения G- и D2-полос графита и углеродных пленок в сторону высоких волновых чисел, например, в случае получения образцов при высоком давлении. Другая, связанная со структурным беспорядком D1-полоса графита, обычно наблюдаемая при 1355–1370 см$^{-1}$ [22], оказалась покрытой крылом алмазной полосы 1332 см$^{-1}$ в спектрах наших образцов (рис. 1), в связи с этим ее выделение с помощью деконволюции спектра затруднено.

В КР спектрах карбонадо, кроме алмазной полосы, имеются полосы графитовых включений, относящиеся к частично разупорядоченному графиту: широкая G*-полоса при ~ 1616–1618 см$^{-1}$ и узкая G2-полоса при ~ 1629 см$^{-1}$, положение которых также необычно. Отметим, что снятые нами при тех же условиях спектры КР кристаллического графита показали характерные полосы: основная G-полоса при 1584 см$^{-1}$ (что типично для частично разупорядоченного графита в диапазоне волновых чисел ~ 1580–1595 см$^{-1}$ [22]) и D2-полоса при ~ 1620 см$^{-1}$, вызванная беспорядком в структуре (рис. 1). Спектры КР графитовых включений следует сравнить с таковыми исходного шунгита (рис. 1).

В КР спектрах преобразованного шунгита имеются дополнительные полосы около 226 и 751 см$^{-1}$, принадлежащие стишовиту, которые отсутствуют в спектрах карбонадо. Это свидетельствует о различии в минеральной составляющей природного и синтетического карбонадо. Отметим, что шунгитовая порода содержит силикаты, прежде всего кварц, доля которого может превышать 50 %. Методом КР регистрировались включения кварца в обоих исходных образцах шунгита (с 60 и 98 % содержанием С), которые затем после обработки при высоких P–T условиях превратились во включения стишовита.

Согласно литературным данным в карбонадо иногда регистрируются полосы кварца SiO_2 (кристаллического или стеклообразного), тогда как фазы высокого давления (коэсит, стишовит) не были обнаружены. Это согласуется с гипотезой [7, 8], что карбонадо растет в природных условиях при высоком давлении в диапазоне $5 < P < 13$ ГПа, причем алюмосиликатные фазы высокого давления не сохраняются вследствие такого пути снижения P–T параметров, когда происходит высокотемпературный отжиг этих фаз при сравнительно низком или атмосферном давлении.

Примеси необычных полиморфов графита с основными полосами G2 и G3 (рис. 1) могут выступать в качестве маркеров высокого давления, которые, возможно, не отжигаются в процессе образования природного карбонадо, в котором наблюдается полоса G2, близкая по положению пика (и похожая по ширине) к полосе G2 нашего преобразованного шунгита, тогда как полоса G3 отсутствует (рис. 1). Именно полосу G3 следует считать маркером более высокого давления, а именно, 15 ГПа в наших экспериментах.

В спектрах КР природного карбонадо и преобразованного шунгита отсутствуют полосы алмазных фаз высокого давления (лонсдейлита и других гексагональных полиморфов углерода в координации sp^3, а также неупорядоченных sp^3-структур, содержащих случайно чередующиеся слои с гексагональной и кубической упаковкой), которые были зарегистрированы в материалах из метеоритных кратеров [20, 23, 24]. Это может выступать в качестве аргумента, свидетельствующего об отсутствии метеоритного удара во время образования природного карбонадо. В спектрах КР изученных образцов, включая обработанный шунгит, не наблюдались полосы фуллеренов C_{60} и C_{70} [25, 26].

4. Обсуждение результатов. Микротекстура природных образцов карбонадо ранее изучалась с использованием методов электронной микроскопии ([27] и ссылки в ней на другие работы). Образцы карбонадо из Бразилии демонстрируют разнообразную текстуру как микронного, так и субмикронного размера, например, в виде ламелей, толщина которых ~ 0.1 мкм [27]. Последний размер соответствует нами определенному методом КР размеру ~ 100–200 нм (~ 0.1–0.2 мкм) алмазных кристаллитов карбонадо из Бразилии. В некоторых местах отдельные блоки-кристаллиты имеют грани роста кубической-октаэдрической морфологии и достигают поперечного размера ~ 100 мкм [27]. Мы считаем, что такие алмазные блоки могут иметь внутреннюю текстуру (например, двойникование, зоны роста) с типичным размером ~ 0.1 мкм.

Кроме учитываемой для расчета по формулам (1) и (2) основной причины уширения КР полосы алмаза – размера нанозерен, имеются неучтенные факторы, которые могут давать вклад в уширение КР полосы: собственные дефекты структуры (дислокации, границы зерен, вакансии и другие); примесные дефекты, прежде всего различные азотные центры; поля механических напряжений-деформаций вокруг напряженных включений в алмазе; тепловые колебания атомов (нагревание) и другие.

В последнем случае, тепловые колебания атомов и, как следствие, ширина полосы алмаза зависят от температуры [19], при которой измеряется спектр. Чтобы избежать нагревания образца, мы использовали ультрафиолетовый лазерный луч с длиной волны 325 нм и малой мощностью падающего на образец излучения ~ 1 мВт. Также проводились контрольные измерения, когда мощность луча понижалась до 0.1 мВт: в этих съемках положение и форма алмазной полосы при 1332 см$^{-1}$ были такими же, как при возбуждении лучом мощностью 1 мВт.

Среди примесных дефектов как источников дополнительного уширения КР полосы выделяются различные азотные центры, которые обсуждаются в работе [8]. Мы использовали УФ линию для возбуждения КР-спектров. В этом случае люминесценция указанных азотных центров почти отсутствует, и нет нагрева образца. В результате азотные центры почти не вносят вклад в уширение записанных спектров КР. Заметим, что азотные центры при большой концентрации могут вносить вклад в уширение полос за счет возмущения кристаллической решетки алмаза.

Поля напряжений-деформаций вокруг напряженных включений в алмазе могут давать вклад в уширение полосы алмаза. Эти дефекты состоят из примесей, чаще в виде минерального включения, и поля механических напряжений в матрице-алмазе вокруг напряженного включения. Эти поля деформаций обычно азимутально-анизотропны и быстро спадают с увеличением расстояния от включения. Мы контролировали объем сбора сигнала КР: напряженные включения отсутствовали в видимой области под микроскопом.

Согласно [24] границы двойников кубического алмаза вдоль выделенного направления могут создать слои гексагональной упаковки. Такие чередующиеся кубические и гексагональные слои могут привести к образованию неупорядоченных или упорядоченных структур. Отклонение от теоретической зависимости спектра в виде несимметричного хвоста полосы алмаза в области 1200–1300 см$^{-1}$ на рис. 2а можно считать признаком начала образования неупорядоченных структур, содержащих слои гексагональной упаковки.

Возраст карбонадо (месторождения в Бразилии и странах Центральной Африки) оценивается в диапазоне 2.6–3.8 млрд. лет [8]. Считается, что возраст шунгита (Карелия, Россия) более 2 млрд. лет. По нашим предположениям процесс образования карбонадо проходил в несколько стадий. Около 3 млрд. лет назад в одной области Гондваны возник древний шунгитовый пласт с высоким содержанием углерода, который впоследствии был вовлечен в зону субдукции с погружением на глубины земной коры и верхней мантии. В зоне субдукции произошел разогрев пласта древнего шунгита до высокой температуры при высоком давлении, что привело к трансформации шунгита в карбонадо — особую форму алмаза. Затем в результате тектоники плит произошла эксгумация (поднятие и вскрытие) пласта, содержащего карбонадо, на поверхность Земли. 100–150 миллионов лет назад Южная Америка отделилась от Африки. Эти процессы привели к тому, что карбонадо из Бразилии и стран Центральной Африки имеют общее происхождение [8]. Вероятно, что древний пласт шунгита в Гондване несколько отличался по минеральному составу от более молодого (на ~ 1 млрд. лет) пласта шунгита в Карелии. Согласно опубликованным данным, шунгитовые пласты не обнаружены вблизи месторождений карбонадо в Бразилии и Африке, что можно объяснить как результат затягивания в зону субдукции всего древнего пласта шунгита в Гондване.

5. Заключение. Наноразмерный поликристаллический алмаз получен путем обработки шунгита при высоких P–T условиях, причем впервые использовался шунгит как исходный углеродистый материал, и найдены условия роста алмаза из шунгита. Минеральная алюмосиликатная составляющая шунгита препятствует росту алмаза при низких концентрациях углерода. В противоположном случае, при высоком содержании углерода ($\mathrm{C} \geq 98\,\%$) образуется поликристаллический алмаз с наноразмерными зернами.

КР спектроскопический анализ свойств обработанного шунгита показывает, что средний размер зерен в полученном алмазном материале составляет ~ 15–19 нм, тогда как в природном образце карбонадо из Бразилии ~ 135–215 нм (табл. 1). Форма контура КР полосы алмаза оказалась значительно асимметричной как в полученном наноразмерном поликристаллическом алмазе, так и в природном карбонадо, что согласуется с теоретическими моделями наноразмерного поликристаллического алмаза. Эти данные свидетельствуют о схожести двух алмазных материалов, несмотря на различие в средних размерах нанокристаллитов (в ~ 10 раз).

В алмазном материале, полученном на основе шунгита, дополнительно содержатся включения графита, которые демонстрируют достаточно узкие КР полосы при 1617 и 1642 см$^{-1}$ и скорее представляют собой полиморф с графитоподобной структурой с sp^2-связями. Эти полосы графитового полиморфа могут выступать в качестве маркера высокого давления при одновременном росте алмаза и графита в условиях присутствия минеральной компоненты с малым содержанием.

Результаты представленного КР исследования углеродистых образцов подтверждают одну из гипотез земного происхождения карбонадо, который, как здесь предполагается, возникает в результате погружения шунгитовых пластов в кору и мантию Земли и дальнейшего преобразования шунгита в алмаз при высоких P–T условиях, не превышающих $P \sim 15$ ГПа и $T \sim 1600\,^{\circ}$C. Причем этот механизм природного роста карбонадо предложен впервые в данной работе. Наши эксперименты свидетельствуют о таком возможном механизме роста карбонадо из шунгита с высоким содержанием углерода и малой минеральной компонентой. Оба природных материала – карбонадо и шунгит имеют значительно более легкий изотопный состав ^{13}C/^{12}C в сравнении с кимберлитовыми алмазами [7, 8], что согласуется с нашей гипотезой роста карбонадо из шунгита.

Предположенная методика синтеза наноразмерного поликристаллического алмаза на основе обработанного шунгита, который должен пройти стадию обогащения по углероду, может быть востребована для промышленных приложений, требующих сверхтвердые материалы.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН, ИГ КарНЦ РАН и ИФВД РАН Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

1. Z. Sun, J. R. Shi, B. K. Tay, and S. P. Lau, Diam. Relat. Mater. **9**, 1979 (2000).
2. M. Yoshikawa, Y. Mori, H. Obata, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, and A. Ishitani, Appl. Phys. Lett. **67**(5), 694 (1995).
3. T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, and H. Sumiya, Nature (London) **421**, 599 (2003).
4. H. Sumiya and T. Irifune, SEI Technical Review **66**, 85 (2008).
5. V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, and V. Reshetov, Diam. Relat. Mater. **7**(2–5), 427 (1998).
6. В. В. Бражкин, УФН (2020), в печати; DOI: 10.3367/UFNr.2019.07.038635.
7. G. J. H. McCall, Earth-Sci. Rev. **93**, 85 (2009).
8. S. De, P. J. Heaney, E. P. Vicenzi, and J. Wang, Earth Planet. Sci. Lett. **185**(3–4), 315 (2001).
9. Л. Ф. Верещагин, Е. Н. Яковлев, Т. Д. Варфоломеева, В. Н. Слесарев, Л. Е. Штеренберг, ДАН **185**(3), 555 (1969).
10. А. А. Шульженко, Е. Е. Ашкинази, А. Н. Соколов, В. Г. Гаргин, В. Г. Ральченко, В. И. Конов, Л. И. Александрова, Р. К. Богданов, А. П. Закора, И. И. Власов, И. А. Артюков, Ю. С. Петронюк, Сверхтвердые материалы **5**, 3 (2010).
11. S. V. Erohin and P. B. Sorokin, Appl. Phys. Lett. **107**, 121904 (2015).
12. M. Popov, V. Churkin, A. Kirichenko, V. Denisov, D. Ovsyannikov, B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, V. Aksenenkov, and V. Blank, Nanoscale Res. Lett. **12**, 561 (2017).
13. C. Pantea, J. Zhang, J. Qian, Y. Zhao, A. Migliori, E. Grzanka, B. Palosz, Y. Wang, T. W. Zerda, H. Liu, Y. Ding, P. W. Stephens, and C. E. Botez, NSTI-Nanotech **1**, 823 (2006).
14. L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V. B. Prakapenka, and A. M. Abakumov, Nat. Commun. **3**, 1163 (2012).
15. T. Sakai, T. Yagi, T. Irifune, H. Kadobayashi, N. Hirao, T. Kunimoto, H. Ohfuji, S. Kawaguchi-Imada, Y. Ohishi, Sh. Tateno, and K. Hirose, High Pressure Res. **38**(2), 107 (2018).
16. В. А. Давыдов, А. В. Рахманина, В. Н. Агафонов, В. Н. Хабашеску, Письма в ЖЭТФ **86**(7), 530 (2007).
17. A. Shatskiy, A. V. Arefiev, I. V. Podborodnikov, and K. D. Litasov, Gondwana Res. **75**, 154 (2020).
18. A. V. Arefiev, A. Shatskiy, I. V. Podborodnikov, and K. D. Litasov, High Pressure Res. **38**(4), 422 (2018).
19. N. V. Surovtsev and I. V. Kupriyanov, J. Raman Spectrosc. **46**, 171 (2015).
20. S. V. Goryainov, A. Y. Likhacheva, S. V. Rashchenko, A. S. Shubin, V. P. Afanas'ev, and N. P. Pokhilenko, J. Raman Spectrosc. **45**, 305 (2014).
21. J. Birrell, J. E. Gerbi, O. Auciello, J. M. Gibson, J. Johnson, and J. A. Carlisle, Diam. Relat. Mater. **14**, 86 (2005).
22. T. N. Moroz, H. G. M. Edwards, V. A. Ponomarchuk, A. N. Pyryaev, N. A. Palchik, and S. V. Goryainov, J. Raman Spectrosc. **50**, 1 (2019); DOI: 10.1002/jrs.5763.
23. P. Nemeth, L. A. J. Garvie, T. Aoki, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, and P. R. Buseck, Nat. Commun. **5**, 5447 (2014).
24. M. Murri, R. L. Smith, K. McColl, M. Hart, M. Alvaro, A. P. Jones, P. Nemeth, C. G. Salzmann, F. Cora, M. C. Domeneghetti, F. Nestola, N. V. Sobolev, S. A. Vishnevsky, A. M. Logvinova, and P. F. McMillan, Sci. Rep. **9**, Art. 10334 (2019).
25. H. Kuzmany, R. Pfeiffer, M. Hulman, and Ch. Kramberger, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**, 2375 (2004).
26. B. Fakrach, F. Fergani, M. Boutahir, A. Rahmani, H. Chadli, P. Hermet, and A. Rahmani, Crystals **8**(118), 1 (2018).
27. V. A. Petrovsky, A. A. Shiryaev, V. P. Lyutoev, A. F. Sukharev, and M. Martins, Eur. J. Mineral. **22**(1), 35 (2010).