

# ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

## ВОЗМОЖНОСТЬ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Природа – гениальный творец и не менее гениальный хранитель своих секретов. И один из них, до сих пор не разгаданный, – зарождение и рост алмаза. Этот минерал с уникальными тепловыми, механическими, электрическими и оптоэлектронными свойствами стал неким абсолютom сразу в трех ипостасях: драгоценный камень, сверхтвердый кристалл для инструмента, эталонный полупроводник для электронных компонентов (высокотемпературных, мощных, малогабаритных, быстродействующих, радиационно стойких) [1]. Концентрация уникальных свойств в одном единственном минерале до сих пор остается достаточно загадочной, тем более что далеко не все его свойства напрямую связаны с кристаллической структурой. Многие из них определяются его не менее загадочным генезисом [1–4]. Поэтому большой интерес представляет предлагаемая гипотеза, рассматривающая образование алмазов в кимберлитовых расплавах с точки зрения возможности протекания реакций расщепления высокомолекулярных силикатов (РВС) с генерацией микровзрывных процессов и формированием ударных микроволн высокого давления в пограничном слое “активная гетерогенная среда (АГС)– кристалл алмаза”. Эта гипотеза позволяет объяснить образование и рост алмазов, как при высоком, так и низком статическом давлении на различных глубинах нахождения кимберлитовых расплавов. Она открывает широкие возможности для воспроизведения природных процессов с целью синтеза технических алмазов с заданными свойствами.

В.Бердников,  
П.Мальцев, д-р.т.н.

### МНОГООБРАЗИЕ И ПРОТИВОРЕЧИЯ СУЩЕСТВУЮЩИХ КОНЦЕПЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Термодинамические расчеты, выполненные в 30–50-х годах XX века, показали возможность стабильной кристаллизации алмаза при сверхвысоких давлениях (СВД) не ниже 40 кбар. Эти расчеты и успешный синтез в 1955–1956 годы искусственных алмазов (на прессах, обеспечивавших в рабочих камерах давление до 50 кбар и выше при температуре более 1200°C), казалось бы, не оставили сомнений в том, что алмаз – типичный высокобарический минерал, вынесенный с кимберлитами из подкорковых глубин планеты. Сторонники мантийной гипотезы образования алмазов считают, что алмаз кристаллизуется в области своей устойчивости, в верхней мантии, на глубинах, превышающих 120–140 км [2]. Уверенность отдельных исследователей в безвариантности режима кристаллизации алмазов оказалась столь сильной, что ее не смогли поколебать ни находки алмазов в горных породах, не испытывавших, судя по комплексу геолого-петрологических данных, давлений в десятки килобар, ни практические результаты синтеза алмазов при атмосферном давлении и даже в вакууме [3,5].

Сегодня на основе огромного фактического материала, полученного в ходе разработки кимберлитовых и алмазосодержащих горных пород эклогитового типа (метаморфогенных алмазов), показано, что общими условиями образования алмазов (при некотором диапазоне изменений состава кимберлитов и алмазосодержащих пород) являются:

- температура равновесия основных типов алмазосодержащих (метаморфических) пород – в пределах 720–980°C, для кимберлитов – 850–1100°C (до 1300°C);
- давление (статическое) в процессе формирования этих пород – от 10–13 кбар, до 28–40 кбар и даже до 192 кбар [2]. Парадокс в том, что таких статических давлений в коровых метаморфитах не могло быть (на глубине 40 км литостатическое давление не превышает 10,5 кбар).

Таким образом, если относительно значений температуры формирования алмазосодержащих пород достигнут некий



консенсус, то большой разброс значений, полученных при оценке давления в процессе формирования этих пород, является и камнем преткновения, и, возможно, ориентиром при выборе дальнейшего направления в поисках истины.

## **В ПОИСКАХ ИСТИНЫ**

Сотни лет человечество "лихорадочно" ищет алмазы, перемалывая горы кимберлитовой породы, но как-то не замечает за блеском Их Величества Алмазов те процессы, которые, возможно, и привели к их образованию. В ходе разработки кимберлитовых трубок, конечно, заметили, что кристаллические структуры из кимберлитовых трубок буквально нашпигованы странными следами взрывных процессов. Странными потому, что следов мощных, все разрушающих взрывов в общем-то нет, наблюдаются лишь микротрещины, каверны (взрывного типа). Кимберлитовые трубки и стали называть трубками "взрыва" [2–4]. Более четкие признаки высокobarического ударного метаморфизма – планарные элементы, снижение показателя преломления, засветка дуг на рентгенограммах кварца, наличие примесей коэсита и стишофита – имеют алмазосодержащие криптовулканические (взрывные) структуры. Присутствие в составе брекчий обломков пород, вынесенных магмой с глубины сотен метров, при диаметре жерл, не превышающих десятки метров, оставляет широкий простор для дискуссии об условиях взрывного высвобождения заключенной в магме энергии.

В общем случае, магматический цемент взрывных брекчий отличается от кимберлитов не только более высокой концентрацией  $K_2O$  и  $TiO_2$  (в два раза), большим содержанием  $MgO$  (в четыре-пять раз, но возможно и в 30–40 раз) при меньшем содержании  $Na_2O$ . По существующим оценкам, хотя взрывные эманации с наибольшей вероятностью генерировались в подкорковых глубинах планеты и, следовательно, криптовулканиды в первично-генетическом отношении связаны с глубинными процессами, они имеют ряд существенных отличий от кимберлитов и лампроитов не только по составу, но и по условиям образования. Перечислим их.

Температура и давление в жерлах криптовулканов в короткие и многократно повторявшиеся периоды достигали весьма высоких значений ( $>1500^\circ C$  и десятков гигапаскалей). Об этом свидетельствует частичное плавление кварца и полевых шпатов при наличии признаков ударного метаморфизма зерен этих минералов из раздробленных взрывами вмещающих пород.

Минералого-петрографические особенности кимберлитов и лампроитов свидетельствуют о том, что они возникали в результате многочисленных "жестких" бризантных взрывов, не просто дробивших прорываемые породы, но производивших еще и шокметаморфизм последних.

По набору и количественному соотношению главных химических компонентов криптовулканиды в первом прибли-

жении соответствуют прорванным ими верхним горизонтам земной коры, в то время как состав кимберлитов и лампроитов свидетельствует о генерации их в субстрате верхней мантии.

Установлено, что концентрация и количество алмазов в криптовулканидах зависит не только от интенсивности (напряженности) и продолжительности взрывных процессов. Важны также и масштабы их проявления, которые определяют размеры возникавших структур, и наличие в прорываемых толщах горных пород, обогащенных свободным углеродом. В общем случае каждый кристалл природного алмаза сложен зонами (и секторами) с равномерным характером свойств каждой. Число зон, их размеры и характер могут быть разными. В частности, существуют кристаллы с полностью однородным строением, т.е. представленные всего одной зоной с размерами порядка миллиметра. Если исходить из экспериментально определенных скоростей роста совершенных синтетических алмазов ( $\sim 3$  мг/ч), можно прийти к выводу, что отдельные кристаллы могли расти по крайней мере десятки часов в спокойной обстановке и неизменных условиях (такой вывод вряд ли удовлетворит сторонников кавитационных или взрывных гипотез). Одновременно установлено, что условия кристаллизации могли изменяться и через довольно короткие временные интервалы – возможно, порядка

нескольких минут или даже меньше. При этом резкость границ между зонами показывает, что скорость изменения условий намного превышает скорость роста, т.е. образование алмазов проходило в существенно нестационарных условиях (!). Внутреннее строение подавляющего большинства кристаллов природных алмазов говорит о том, что условия их кристаллизации находятся между этими двумя крайними случаями. Это показывает, что условия кристаллизации природных алмазов чрезвычайно богаты и разнообразны.

Считается, что определяющие факторы алмазаносности — это содержание  $\text{SiO}_2$  (30–40%) и высокое содержание щелочных металлов (калия, натрия), титана, а также наличие углеродных, азотсодержащих и водоподводящих источников (как из вмещающих осадочных пород, так и по магмаподводящим каналам). Обобщенный химический состав алмазосодержащих минералов, пород и включений, извлеченных из алмазов, можно представить в виде:  $\text{SiO}_2$  (28–42%),  $\text{TiO}_2$  (1–6%),  $\text{MgO}$  (15–30%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,5–6%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4–8%),  $\text{FeO}$  (1,5–6%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,3–2,2%, иногда до 7%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,1–1,5%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,2–3%),  $\text{CaO}$  (0,5–10%),  $\text{MnO}$  (0,01–0,1%). В алмазосодержащих породах содержатся и другие фоновые элементы с суммарной концентрацией, как правило, не превышающей 3%.

Кимберлитовые структуры, по сравнению с криптовулканическими, характеризуются более низкой концентрацией  $\text{SiO}_2$ . В обеих структурах концентрация калия и натрия выше, чем в ультраосновных породах. Но, к удивлению, и в кимберлитовых структурах, и в криптовулканических полностью отсутствуют следы взрывчатых веществ. В поисках последних попробуем найти какие-то другие аналоги взрывных процессов в природных явлениях Земли. К таким процессам можно отнести, например, вулканические (взрывные) извержения и, возможно, землетрясения.

### ЗАГАДКИ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ

На Земле ежегодно происходит до 100 крупных землетрясений, большинство — в океанах и труднодоступных малонаселенных горных районах. При очередном землетрясении сообщается о числе жертв, его силе в баллах, его "эпицентре" и только иногда о глубине расположения "эпицентра" (как правило, 15–800 км).

С позиций современных знаний, землетрясения — это подземные толчки и колебания земной поверхности, возникающие в результате внезапных смещений (смятий) и разрывов в земной коре или верхней части мантии и передающиеся на большие расстояния в виде упругих колебаний. То есть землетрясения являются следствием плоского сдвига плит литосферы, который возникает из-за потери несущей способности слагающих их пород в контактных зонах при возникновении значительных напряжений (сжатия) в земной коре. Сразу возникает вопрос. Разрывы и сдвиги коры, как правило, — плоские или криволинейные (вдоль разлома),

но не точечные. Тогда при чем здесь эпицентр? Да и толщина коры всего 35–60 км, а эпицентры землетрясений обнаруживаются на глубине до 800 км и более, где среда уже пластичная. Следовательно, и сдвигаться-то нечему!

Вопросы вызывают и динамические характеристики землетрясений. Ведь при крупных землетрясениях, таких как в Спитаке, многотонные бульдозеры подбрасывало на высоту более 1 м! Это скорее было похоже на работу ударной (взрывной) волны, нежели на сдвиг плит коры. А как быть с "роями" малых землетрясений мелкой и глубинной сейсмичности? Эти непонятные ударные волны, напоминающие отголоски артиллерийской канонады и являющиеся следствием то ли разрушения и деформации кристаллической коры, то ли результатом взрывов различной мощности, "блуждающих" в радиусе до 100 км и более от известных разломов коры и эпицентров уже состоявшихся землетрясений. Загодична и физическая сущность так называемых стадий акустического затишья, предшествующих форшоковой активизации (землетрясениям). Ведь на основании таких стадий затишья и делается среднесрочный прогноз очередных землетрясений. Можно ли более точно прогнозировать землетрясения?

Почему землетрясения, инициированные деятельностью человека, всегда происходят с запаздыванием на три-четыре недели после мощного взрыва или максимальной генерации колебаний, вызванных запуском тяжелых ракет? Ведь они должны были бы убрать "сухое" трение по "напряженному" разлому и тем самым инициировать немедленный сдвиг коры, т.е. землетрясение.

Сегодня очевидно, что сдвиг и растрескивание блоков коры в районе землетрясения — его следствие. Но что является первичной движущей силой землетрясений? В 1992 году авторами была высказана новая гипотеза природы землетрясений. Коль скоро внешне землетрясения напоминают серии подземных взрывов огромной мощности, то может быть это действительно взрывы? Но чтобы доказать такую гипотезу, нужны факты. Попробуем поискать их в вулканических взрывных извержениях.

### ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ЭКСПЛОЗИВНЫЕ (ВЗРЫВНЫЕ) ИЗВЕРЖЕНИЯ

В общем случае вулкан (от латинского *vulcanus* — огонь, пламя) — геологическое образование, возникающее над каналами и трещинами в земной коре, по которым на земную поверхность извергается лава, пепел, вулканические газы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , обломки горных пород, вулканические туфы, вулканическое стекло  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x$ ,  $\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x$  и многое другое. Как правило, вулканы расположены вдоль разломов и тектонически подвижных областей. Характеризуются они огромным многообразием форм проявления вулканизма, составом его продуктов, энергией извержений и т. п. [6, 7].



## Результаты расчета энергии Гиббса

Уравнение реакции с учетом фазового состояния реагирующих веществ	Энергия Гиббса $\Delta G_T^0$ , ккал/моль		Температура, К
	с добавкой NaCl	без добавки NaCl	
Реакция 1	118,5	118,5	298
	103,09	102,13	905
	110,3	111,7	1123
Реакция 2	132,23	132,23	298
	129,79	126,8	905
	107,64	146,32	1123

Примечание. Термодинамические данные для соединений, участвующих в этих реакциях, взяты из работ [18, 19].

Считается, что движущая сила вулканизма – тепловая энергия земных недр. При определенных значениях давления эта энергия приводит к плавлению вещества Земли, производя работу по преодолению сил сцепления молекул. Выделяемая при этом энергия накапливается в магме. При извержениях накопленная энергия в виде кинетической энергии может вызвать мощные проявления динамических сил или же действовать, например, в форме сейсмической энергии. Так, на небольшом острове Сумбава Зондского архипелага (Индонезия) произошло самое мощное из числа известных в историческую эпоху извержение вулкана Тамбора. Оно длилось с 5 апреля 1815 года до 15 июля 1816-го. Высота горы, сравнимой по своим размерам (диаметр основания 40 км) с Этной, уменьшилась почти на 1500 м. Взрывом была образована кальдера диаметром 6 км и глубиной 500–600 м. При этом, по самой умеренной оценке, было перемещено горных пород объемом в 150 км<sup>3</sup>. Эксплозии сопровождалась сильными землетрясениями, приливными волнами и ураганами. Расположенные поблизости от вулкана государства были засыпаны метровым слоем пепла, под тяжестью которого даже в 111 км от него были разрушены жилые строения. Извержение потрясло весь Индонезийский архипелаг.

Энергия извержения вулкана Тамбора, выраженная через энергию атомной бомбы, равную 8,4·10<sup>14</sup> Дж (в 10 раз больше энергии первых атомных бомб), соответствовала действию 171428,6 бомб! Таким образом, при вулканических извержениях освобождается огромная энергия. И тем не менее она составляет всего лишь 3% от постоянных общих тепловых потерь Земли за последние 500 млн. лет.

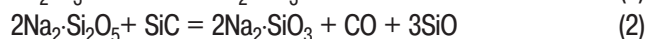
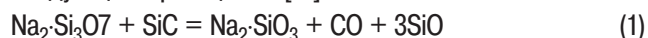
Подобных вулканических катастроф взрывного типа в истории Земли было множество, как и множество версий их происхождения. Однако ни одна из них не получила удовлетворительного объяснения. Разве что анализ состава вулканической магмы вулканов показал, что одним из определяющих факторов, влияющих на тип вулканического извержения, является содержание в ней SiO<sub>2</sub>, Na, K и других элементов. При концентрации в магме SiO<sub>2</sub> ≥ 60–65% характер извержений, как правило, эксплозивный (взрывного типа). При концентрации SiO<sub>2</sub> ≤ 55%, характер извержений более

спокойный. Они сопровождаются преимущественно излиянием лавы с чередующимися эксплозивными выбросами. Практически у всех вулканов наблюдается чередование их активности в зависимости от текущей концентрации SiO<sub>2</sub>.

Коль скоро других факторов, влияющих на интенсивность протекания взрывных процессов не обнаружено, то, взяв на вооружение зависимость их активности от изменения концентрации SiO<sub>2</sub> в магматических расплавах, посмотрим, что происходит в окружающей нас техносфере.

## ТЕХНОГЕННЫЕ ВЗРЫВЫ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ И НИТРИДА КРЕМНИЯ В РАСПЛАВАХ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

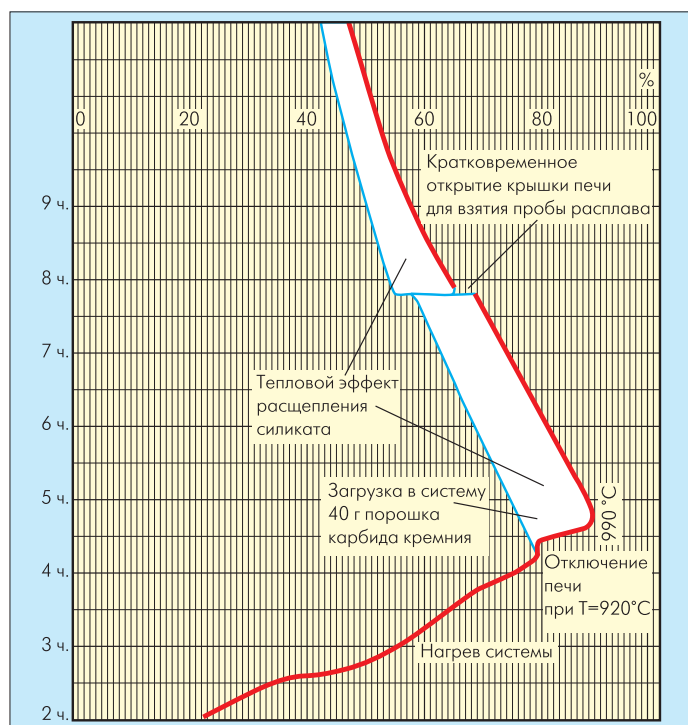
В период с 1970 по 1977 годы на ряде производств стекольной промышленности произошло несколько взрывов непонятной природы. Исследования "аномальных" процессов, проведенные д.т.н. А.И.Куликовым, показали, что вероятной причиной их возникновения, по-видимому, были цепные реакции расщепления силикатов щелочных металлов (Na<sub>2</sub>O·Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>O·Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)\* под воздействием нитрида кремния и карбида кремния с выделением большой тепловой энергии [8, 9]. Одновременно для решения ряда задач энергетики А.И.Куликов рассмотрел возможность создания энергетических установок на нетрадиционных "силикатных энергоносителях". В качестве таких носителей предполагалось использовать высокомолекулярные силикаты (BC) и кремнебескилородные соединения (KC) [8, 10]. Расщепление BC вида M<sub>2</sub>O·ξSiO<sub>2</sub> (M = Na, K, ξ = 3) под воздействием KC вида SiR (R – углерод или азот) описывается следующими реакциями [11]:



Казалось бы, что, согласно классической термодинамике [11–15], такие реакции расщепления BC (PBC) происходить не должны, поскольку энергия Гиббса ( $\Delta GT$ ) положительна (см. таблицу). Однако такой вывод противоречил экспериментальным данным [16, 17]. Поэтому был рассмотрен распад BC вида Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> под воздействием карбида кремния с позиций цепной физико-химической реакции, определяемой материально-энергетическим уровнем ее цепей.

\*Аналог "вулканического стекла" (Прим. автора).





**Рис. 1. Температурная диаграмма системы, содержащей 3 кг содового силиката ( $M=2,85$ ), 0,8 кг соды и 0,6 кг поваренной соли**

Эксперименты по подтверждению РВС проводились в муфельной печи [20, 21]. Зависимость изменения периода полураспада расщеляющего компонента (РК), в данном случае карбида кремния, от диаметра его зерен описывается тремя областями:

- I – область бурной реакции секундной длительности (диаметр зерен  $\leq 1-5$  мкм);
- II – область интенсивного процесса минутной длительности (диаметр зерен  $\sim 30-50$  мкм);
- III – область спокойного процесса часовой длительности (диаметр зерен  $\sim 200-300$  мкм).

Теоретически, варьируя диаметр зерен РК, вводимого в ВС, можно регулировать интенсивность процесса в реакторах Куликова. В ходе проводимых экспериментов требовалось лишь предварительно разогреть силикат с сенсibilизатором. Далее, по мере введения карбида кремния, печь отключалась при температуре  $920^\circ\text{C}$  ( $1193\text{K}$ ). В это время в расплав на 1 кг расплава ВС вводилось 40 г карбида кремния (рис.1). Режим работы автоматически фиксировался на самопишущей ленте пирометра. В ходе эксперимента на каждые 100 г вещества выделялось 2,5 л газа для смеси с SiC, 3,5 л для смеси с  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Приведем расчет энерговыделения при расщеплении ВС  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$  под воздействием карбида кремния, сделанный А.И.Куликовым. Энергия, необходимая для образования силиката  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$  из химических элементов в соответствии с реакцией  $2\text{Na} + 3\text{Si} + 7/2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$  [12–20], рассчитанная по формуле  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ( $H$  – энтальпия системы,  $T$  – температура и  $S$  – ее энтропия), составляет  $3390,3$  ккал/кг [14, 19, 22]. Поскольку силикат  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$  образуется из оксидов  $\text{SiO}_2$  и солей вида  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , уже синте-

зированных природой, затраты энергии на получение силикатов из указанных веществ в обычных стекловаренных печах составляют 375 ккал/кг.

Процесс расщепления ВС под воздействием карбида кремния может быть описан уравнением  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiC} = \text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2 + \text{CO} + 3\text{SiO}$ . Выделенная при этом энергия составит 3550 ккал/кг.

Теоретические обоснования возможности протекания физико-химических цепных реакций расщепления ВС показывают [8, 9, 17, 23], что для ВС вида  $\text{M}_2\text{O}\cdot \xi\text{SiO}_2$  (где  $M$  – Na, K,  $\xi = 3$ ) соотношение подводимой энергии  $Q_0$  к выделяемой энергии без сенсibilизатора составляет 1:10, с сенсibilизатором –  $1:2,5\cdot 10^3$ , т.е. энергия, выделяемая в первом случае, равна 3350 ккал/кг, во втором – 8,5 Гкал/кг.

Вернемся теперь к природным процессам.

### ВСЯ ЗЕМЛЯ ВЗРЫВЧАТКА? ИЛИ ЖИЗНЬ НА БОЧКЕ С ПОРОХОМ

Если исходить из того, что магма на 30–65% состоит из ВС, и что для протекания реакций расщепления высокомолекулярного силиката необходима высокая исходная температура, то очевидно – часть условий для протекания реакций РВС в магме имеется [24]. Необходимые исходные компоненты (C,  $\text{H}_2$ , N и др.) для получения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и SiC либо уже содержатся в магме, либо поступают в расплав как из вмещающих пород, так и из мантии. Учитывая, что флюиды мантии – прекрасный электролит, скорость "подкачки" рабочих компонентов в купола орогенов и далее в магмаподводящие каналы с помощью "ионного насоса" должна быть достаточно высокой, но, как показывает практика, не сверхкритической. Для того чтобы реакция РВС (с теплотой химической реакции не менее  $3\cdot 10^3$  ккал/кг) запустилась, из исходных рабочих компонентов, уже содержащихся в магме, нужно получить расщепляющие вещества. Однако отсутствие или крайне низкое содержание  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и SiC в кимберлитовых породах (при избытке вулканического стекла) может говорить о том, что либо  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и SiC не образовывались в кимберлитовых расплавах, либо реакции РВС прошли до конца (до полной выработки их элементов), либо в процессе участвовали другие РК.

Как показали расчеты, образование карбида кремния в магме, на первый взгляд, проблематично, поскольку его температура плавления очень высока. Так равновесная конденсированная система  $\text{SiO}_2\text{--SiC--Si}$  при  $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} = 1$  имеет температуру  $1850^\circ\text{C}$ . Тем не менее, в системе Fe–Si–C с содержанием Si до 20–29% существуют соединения  $\text{Fe}_6\text{SiC}$ ,  $\text{Fe}_6\text{Si}_7\text{C}_{0,33}$  и другие. Сплавы с содержанием кремния 0–23% находятся в равновесии с чистым углеродом, с более высоким содержанием кремния – в равновесии с карбидом кремния. Кремний в железе снижает растворимость углерода в железе. С определенной долей вероятности можно полагать, что в магматической системе



возможно взаимодействие вида  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 + (\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}_z) \rightarrow \text{Na}_2\cdot\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 = 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ . Будет ли железо играть роль катализатора в этой реакции, неизвестно. Оценить роль железа без эксперимента можно только предположительно. В пользу катализирующей роли железа говорит возможность образования довольно прочного фаялита ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ).

Образование SiC протекает по реакции  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} + \text{SiC} + 2\text{CO}$ . Реакция зависит от отношения в магме C и Si, а также от температуры T и давления P. Восстановление углерода из паров углеводородов при  $T < 1500^\circ\text{C}$  протекает по пути карбонизации, при  $T > 1500^\circ\text{C}$  – по пути графитизации. Если в магме присутствует  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образуется Al и SiC. В общем случае в расплаве магмы может образовываться SiC более 0,5% мас.

Образование нитрида кремния можно описать реакцией:  $3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$ , энергетические затраты – 330 кдж/моль. Взаимодействие азота с кремнием (в восстановительной атмосфере) возможно при температурах более  $1450^\circ\text{C}$ . Казалось бы, высокие температуры образования  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и SiC ставят под сомнение возможность их образования в магматических расплавах (при  $T \leq 1100^\circ\text{C}$ ) и, соответственно, возможность протекания реакций PBC. Надежда пришла из космоса. В алмазосных (хондритовых) метеоритах было обнаружено аномально высокое содержание SiC с размером зерен в среднем 2,6 нм. Кроме того, алмазные фракции (до 2%!) углистых

хондритов и уреилитов богаты водородом, азотом, благородными газами, что может свидетельствовать об их происхождении еще в недрах материнской флюидной планеты (возможно, Фаэтона) под высоким давлением водорода [25].

### **МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ PBC В КИМБЕРЛИТОВЫХ РАСПЛАВАХ**

Из вышеизложенного можно предположить, что при наличии в магме BC (а они есть всегда) и PK ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  запустятся реакции PBC. Если сравнить процессы, протекающие в кимберлитовых ультраосновных расплавах ( $\text{SiO}_2 \leq 40\%$ ), в которых наблюдаются только локальные микровзрывные процессы с катастрофическими вулканическими взрывными проявлениями, характерными для кислых магм ( $\text{SiO}_2 \geq 60\%$ ), просматривается некая закономерность: чем выше концентрация  $\text{SiO}_2$  в расплаве, тем больше склонность магмы к взрывным процессам с большой метательной способностью [24, 7]. И наоборот, ультраосновные расплавы, судя по исследованию кимберлитовых пород, не склонны к взрывным процессам с большой метательной способностью. Однако они явно предрасположены к устойчивым микровзрывным процессам (при неких невыясненных условиях), не перерастающих в взрывные.

### Рождение алмазов на гребне ударных микроволн

Очевидно, что реакции РВС могут запускаться только при наличии энергоносителей (уже подведенных, но еще не готовых к реакции) с последующей (странной) самоорганизацией запуска локальных цепных (микро- или объемных) реакций в "подготовленных" участках расплава (с возможностью протекания реакции в течение длительного времени). Иногда имеет место подвод неких внешних возмущений (возможно в виде импульсов ударных волн или вдува газа).

То, что магма — электролит, и "ускоренная" подкачка рабочих компонентов (а также и отвод продуктов реакции) производится в основном за счет гравитационной и электролитической дифференциации с подводом С, N, O, H, Cl, Na, K и других элементов к (и от) поверхности Земли, позволяет объяснить достаточно быстрое (в течение десятков лет) восполнение до требуемой концентрации рабочих и вспомогательных компонентов в больших объемах флюидов орогенов и затем — в магмаподводящих каналах. Если способность ВС и РК взаимодействовать при концентрации  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x$  и  $\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x \geq 60\%$  (вероятно, по цепному механизму) подтверждена экспериментально природными явлениями — взрывными вулканическими извержениями, землетрясениями, — для запуска реакций РВС в ультраосновных расплавах ( $\text{SiO}_2 \leq 40\%$ ) необходимо найти механизмы хотя бы локального повышения концентрации  $\text{SiO}_2$  до более 60%. Оказывается, такие процессы давно исследованы и широко используются в металлургии.

Известно, что при вдуве газа в расплавы шлака (аналогично образованию газа в магме) образуются микропузырьки. Так как  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x$  и  $\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x$  (как и SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) относятся к наиболее поверхностно-активным веществам магмы, то при формировании пузырьков с внутренней стороны оболочки концентрация  $\text{SiO}_2$  резко увеличивается ( $\geq 60\%$ ) вплоть до образования твердой пленки. При этом скачкообразно нарастает поверхностное натяжение внутренней поверхности пузырька. При наличии микрокристаллов SiC или  $\text{Si}_3\text{N}_4$  внутри пузырька или в его оболочке запускается реакция РВС, приводящая к мгновенному подрыву оболочки и схлопыванию микронных пузырьков. Это приводит к существенному изменению значений температуры и давления в окрестности пузырьков с формированием микродетонационных ударных волн. Давление во фронте таких волн может достигать десятков тысяч атмосфер, а температура — температуры плазмы, что приводит к дроблению и интенсивному перемешиванию активной гетерогенной среды на наноуровне (при низкой метательной способности как следствия низких концентраций ВС и РК и малого газовыделения в ходе РВС). Именно в этот момент при наличии С, N<sub>2</sub> и других элементов образуются новые порции расщепляющих компонентов SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и других, и именно температурный порог образования  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и SiC и обеспечивает энергетический "коридор" для

подвода необходимых рабочих компонентов и дозированной генерации РК.

Давление Р в микропузырьке определяется по формуле Лапласа  $P = 2\sigma/r$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение, r — радиус пузырька. Повышение внешнего давления ведет к уменьшению радиуса пузырьков. Росту давления внутри пузырьков способствует увеличение (до оптимума) температуры и концентрации Na, K. Все это в совокупности ведет к увеличению давления в окрестности схлопывающихся пузырьков до максимума (что хорошо согласуется с реальными процессами в кимберлитовых трубках "взрыва"). Микродетонационный характер протекания реакций РВС сопровождается образованием газообразных продуктов реакции CO, N<sub>2</sub>O, SiO и других, которые вновь образуют микропузырьки, и процесс продолжается до полной выработки одного из компонентов или перегрева активной гетерогенной среды.

В этих условиях могут значительно меняться свойства веществ, разрушаться сверхпрочные связи и т.п. и образовываться необычные соединения, например микрокристаллы алмаза. В этом случае источником углерода может являться как углеродистое вещество мантийного, так и корового (осадочного) происхождения.

Статическое давление вмещающих пород влияет только на скорость и значение импульсного давления в ходе микровзрывов реакций РВС. Возможно, именно поэтому наблюдается большой разброс давлений при образовании алмаза, определяемых по спутникам минералов. Это косвенно подтверждает концепцию, согласно которой алмазы образуются в ходе нестационарных процессов РВС в кимберлитовых системах на разных глубинах и при различном статическом давлении.

В кимберлитовых и некимберлитовых алмазообразующих магматических расплавах реакции РВС протекают в сильно разбавленных энергетических средах на грани устойчивости. Как только реакция переходит в цепную (начинается процесс инициирования, или подрыва микропузырьков), формируя локальные микроволновые процессы с зонами высокого давления (во фронте нанодетонационных волн  $P_{\text{фдв}} \gg 2000$  МПа) и температуры ( $T \geq 1400^\circ\text{C}$ ), активная гетерогенная среда (АГС) перегревается и реакция приостанавливается. При этом низкая концентрация  $\text{SiO}_2$  ( $\leq 40\%$ ) не позволяет реакциям РВС охватить весь ультраосновной расплав из-за наличия "барьеров" из очень обедненных силикатов. В результате реакция РВС "избирательно" распространяется в зоны с оптимальными условиями и быстро затухает в "обедненных"  $\text{SiO}_2$  и РК-зонах. При оптимальном (для протекания реакций РВС) соотношении компонентов в осадочных породах роль магмы может быть сведена к функции "энергопреобразующей системы", которая обеспечивает протекание реакции и подвода рабочих компонентов. При охлаждении АГС процесс РВС запускается вновь.

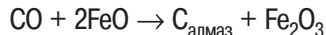
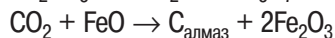
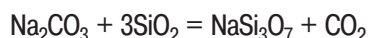
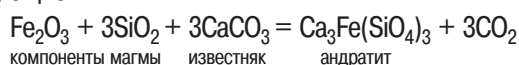
Термодинамические расчеты условий сжигания угольного топлива в расплаве силикатного шлака, близкого по составу к кимберлитам, проведенные в Институте металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, показали возможность авторегуляции (при определенных граничных условиях) температуры гетерогенных расплавов силикатных систем в диапазоне 900–1000°C, являющемся оптимальным для протекания реакций РВС.

Аналогичные результаты получены другими учеными применительно к средневзвешенной температуре кимберлитов в ходе образования алмазов. При этом они оценивали режим формирования алмаза фактически "мантийными" термодинамическими параметрами: давление свыше 4 ГПа, температура – 900–1000°C [2].

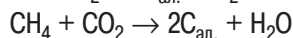
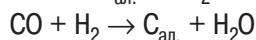
Наличие различных ВС в АГС и, соответственно, различных стартовых условий реакций РВС приводит к сдвигу начала реакций РВС в зависимости от значений температуры АГС. А это позволяет с высокой частотой генерировать цепные реакции сериями с одновременной регенерацией компонентов АГС (с подводом энергоносителей из вмещающих пород).

В зависимости от энергетического состояния АГС (стехиометрии и термодинамики реакций) возможны различные пути образования алмаза – как при импульсных сверхвысоких давлениях, так и химического синтеза из углеродосодержащих молекул, в том числе с участием твердофазных компонентов (при низкоэнергетических процессах). При этом ответственность за образование алмаза или графита частично переходит к химическим факторам АГС в пограничном слое "алмаз – АГС".

В ходе ФХР РВС протекает бесконечная цепь реакций, из которых алмазообразующими, например, могут быть следующие:

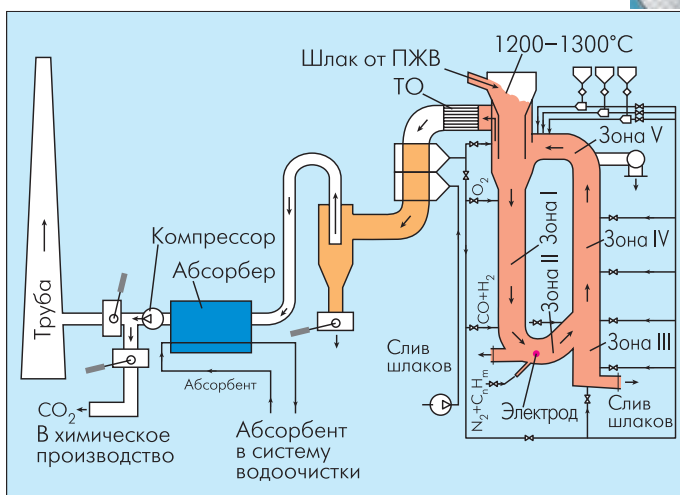


Процессы алмазной поликонденсации



Возможные процессы алмазной поликонденсации из углеводородов можно продолжить, однако их главное отличие от процессов, приведенных в работе [3], заключается в том, что они протекают в условиях реакций РВС и спонтанных цепных реакций распада закиси азота, приводящих к образованию азотных дефектов в алмазах.

Образование алмаза в существенно нестационарных условиях в ходе реакции РВС в активной гетерогенной среде еще предстоит исследовать. Однако рассматриваемая гипотеза потенциально позволяет ответить на ряд вопросов по мор-



**Рис.2. Схема многозонного реактора РВС с циркулирующей активной гетерогенной средой**

фологии, внутреннему строению, дефектности, эволюции зарождения и роста алмазов, выработке критериев поиска алмазосодержащих кимберлитовых трубок и др.

В случае подтверждения данной гипотезы появляется возможность создания установок с физико-химической имитацией природных процессов в "идеальных" условиях с заданными свойствами.

### КИМБЕРЛИТОВЫЕ ТРУБКИ "ВЗРЫВА" В РЕАКТОРАХ РВС

Основа предлагаемой концепции нового способа получения технических алмазов – реализация в зонных реакторах РВС в управляемом режиме реакций РВС в разбавленных высокотемпературных металлосиликатных расплавах. Реакции реализуются в ходе конвективной циркуляции расплава с регенерацией рабочих (активных) компонентов непосредственно в ходе процесса в соответствующих "зонах" циркуляционного потока в объеме одного реактора. При этом гетерогенную металлосиликатную среду следует рассматривать не как энергоноситель, а как энергопреобразующую среду [26, 27, 28]. Возможная схема многозонного реактора РВС (МР РВС) с циркулирующей активной гетерогенной средой приведена на рис.2.

Рабочий цикл такого реактора может быть построен следующим образом. Расплав шлака, подготовленный и откорректированный в двухзонных печах Мечева, сливается в загрузочное устройство реактора РВС. Одновременно в приемный ствол реактора (в режиме противотока) подаются углеводороды и кислородное дутье. Расплав шлака (при  $T > 900^\circ\text{C}$ ) из зоны II перетекает в зону III и заполняет рабочий ствол реактора (зоны III–V). В зоны II–V программно вводятся (вдуваются) корректирующие добавки,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , углеводороды,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  (или воздух) и др. При вдуве газообразных рабочих компонентов начинается циркуляция АГС при одновременном охлаждении корпуса реактора.

В зоне I в результате регулируемого вдува  $\text{O}_2$  и/или воздуха поддерживается заданная температура АГС и происходит



доокисление SiO, CO, H<sub>2</sub> и других элементов с выводом паров H<sub>2</sub>O и отходящих газов в дымовую трубу. В зонах II и III благодаря регулируемому вдуву H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> и др. формируется восстановительная среда с требуемыми свойствами, образуются ВС и РК, и в результате запускаются реакции PBC. В зоне IV за счет регулируемого вдува N<sub>2</sub> и других элементов запускаются реакции PBC с наработкой алмазного вещества и РК. И, наконец, в зоне V в результате вдува пара H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> (или воздуха) продукты реакции PBC доокисляются. Слив алмазосодержащих шлаков производится из зон III и V.

Таким образом, суть нового способа получения алмазного вещества и тепловой энергии в реакторе PBC в силикатных средах заключается в том, что энерго-технологический процесс проводится при температуре выше 800°C в шлаковом расплаве. В его состав входят окислы SiO<sub>2</sub> (20–40%), MgO (1,5–10%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,5–10%), K<sub>2</sub>O (1–8%), Na<sub>2</sub>O (0,5–6%), CaO (0,5–10%), MnO (0,1–6%), NiO (0,01–3%), Cr<sub>2</sub>O (0,01–3%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2–10%), FeO (2–8%), CO<sub>2</sub> (0,5–15%), H<sub>2</sub>O (1–30%), а также катализаторы (0,5–7% хлористых соединений или галогенидов металлов I, II, III групп периодической системы элементов). Реакции протекают при подводе "бросовых" углеводородов и азота или азотсодержащих веществ. Предварительные теоретические оценки показывают целесообразность применять в качестве компонентов шлака и углеводородного частично или полностью горючего вещества нефтяной шлам, автомобильный и металлический лом, уголь, бытовые и промышленные технологические отходы и т.п., содержащие в своем составе вышеуказанные компоненты. В качестве дополнительных энергоносителей могут быть использованы смеси воздуха с азотсодержащими (предпочтительно низкомолекулярными) соединениями, например аммиаком (NH<sub>3</sub>), цианидами (KCN, CaCN<sub>2</sub>) и др. Их взаимодействие с SiO<sub>2</sub> (в присутствии катализаторов) приводит к образованию нитрида кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (экзотермическая реакция), который наряду с SiC является расщепляющим компонентом и взаимодействие которого с ВС инициирует их распад по цепному механизму [9] с выделением тепловой энергии и образованием закиси азота N<sub>2</sub>O в соответствии с реакцией  $5\text{Na}_2\text{OSi}_3\text{O}_6 + 2\text{SiN}_4 = 5\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{N}_2\text{O} + 16\text{SiO}$ . Закись азота тут же распадается по спонтанной цепной реакции (с временем распада  $t_p < 0,002$  с при  $T_{\text{АГС}} \sim 1100^\circ\text{C}$ ). При этом суммарный расход углеводородов снижается, а теплопроизводительность реактора возрастает.

Проведение процесса при повышенном давлении от 0,2 до ~1,0 МПа позволяет увеличить интенсивность протекания реакций и, соответственно, его производительность и мощность. Предварительные теоретические и экспериментальные исследования подтверждают соответствие параметров реакций PBC в сочетании с пузырьковым эффектом условиям образования алмазов различных генетических типов

(кимберлитовых, импактных и т.д.) и находят подтверждение в природных процессах, согласуются с петрографией кимберлитов.

В зависимости от химического состава АГС и ее энергетического состояния кристаллизуются алмазы различных типов (азотные, безазотные, примесные и т.п.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Природные алмазы России/ Под ред. В.Б. Квасникова, –М.: Издательство "Полярон", 1997.
2. **Владимиров Б.М., Дауев Ю.М., Зубарев Б.М.** и др. Диалогия и генезис алмазных месторождений. В 2-х книгах. –М.: Мингео СССР, 1989.
3. **Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л.** Химический синтез алмаза. Аспекты общей теории. – Успехи химии. – М.: МГУ им. Ломоносова, 1993.
4. **Специус Э.В.** Включение, примесный состав и внутреннее строение алмазов в приложении к их использованию в технике. – Тезисы докладов IV конференции "Перспективы применения алмазов в технике и электронике". – М., 1994.
5. **Бульенков Н.А., Талис А.Л.** Недислокационная модель геликоидального нормального роста кристаллов алмаза. – Тезисы докладов IV конференции "Перспективы применения алмазов в технике и электронике". – М., 1994.
6. **Раст Х.** Вулканы и вулканизм. – М.: Мир, 1982.
7. РАН ИФЗ. Новейший и современный вулканизм на территории России. – М.: Наука, 2005.
8. **Куликов А.И.** – Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1973, т. 9, №4, с.111.
9. **Куликов А.И., Козловцев В.Г., Легуенко С.К.** Энергоустановка на высоко модульном силикате. – Энергетика, 1994, №4, с.8.
10. **Куликов А.И., Козловцев В.Г., Легуенко С.К.** К вопросу о строительстве энергоустановки на безядерном минеральном топливе (высокомодульных силикатах) возобновляющимися энергоресурсами. – Энергетическое строительство, 1994, №4.
11. **Куликов А.И.** Термодинамический анализ реакции взаимодействия силикатов щелочных металлов с бескислородными соединениями кремния. – Неорганические материалы, 1972, №5, том VIII.
12. **Куликов А.И., Чиликова Л.А.** Метод расчета изобарно-изотермического потенциала реакций между веществами нестехиометрического состава. – Физ.химия, 44, 1410 (1970).
13. **Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.** Термодинамика силикатов. – М.: Госстройиздат, 1965.
14. **Матвеев М.А., Френкель Б.Н., Матвеев Г.М.** – Неорганические материалы, 1965, т.1, с.1426.
15. **Куликов А.И., Чиликова Л.А.** Метод расчета изобарно-изотермического потенциала реакций между веществами нестехиометрического состава. Физ.химия. – 1970, 44, 1410.
16. **Куликов А.И.** О взаимодействии карборундовых огнеупоров с расплавами силикатов щелочных металлов. – Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1984, т.20, №1, с.111.



17. **Куликов А.И.** Энергоагрегат теплоэлектростанции на новом источнике энергии с возобновляющимися энергоресурсами. – Промышленная энергетика, 1992, №4, с.104.
18. **Карапетьянц М.Х.** Химическая термодинамика.– М.: Госхимиздат, 1948, с.546.
19. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник.– М.:Атомиздат, 1965.
20. **Куликов А.И., Козловцев В.Г., Легуенко С.К.** О подготовке пуска реактора на новом источнике энергии с возобновляющимися энергоресурсами. – Промышленная энергетика. 1994, №6.
21. **Куликов А.И., Козловцев В.Г., Портяной А.Г.** Разработка и создание энергоустановок на неядерном минеральном топливе. – Промышленная энергетика. – 1993, №12, с.26.
22. **Карапетьянц М.Х.** Химическая термодинамика.– М.: Госхимиздат, 1948, с.546.
23. **Куликов А.И.** Новый источник энергии. – Гражданская авиация, 1990, №3, с.29.
24. **Артюшков Е.В.** Физическая тектоника. – М.: Наука, 1993
25. **Маракушев А.А.** и др. Космическая петрология.– М.: Мир, 2003, с.250.
26. **Бердников В.И., Мальцев П.П., Подымов В.П.** и др. Способ синтеза алмазов и реактор для его реализации. Патент №2118672, 1986.
27. **Бердников В.И., Мальцев П.П., Подымов В.П.** и др.

Способ синтеза алмазов и реактор для его реализации. Патент №2106437, 1986.

28. **Матвеев М.А., Матвеев Г.И., Франколь В.Н.** Расчеты по химии и технологии стекла.– М.: Госстройиздат, 1972.

### **Производство полупроводниковых приборов контролируют несколько компаний**

Согласно данным фирмы IC Insights, в конце 2006 года производственные мощности в пересчете на обработку 200-мм пластин основных производителей полупроводниковых приборов, в том числе компаний TSMC, Intel, Toshiba, и UMC, превысили 2,9 млн. пластин в месяц. В результате к концу года доля их составила 32% от общего объема обрабатываемых в мире пластин. Отмечается, что 48% мирового объема обрабатываемых пластин в 2006 году пришлось на долю 10 ведущих производителей. При этом три из них расположены на Тайване, два – в Южной Корее, два – в США, два – в Японии и один – в Европе. Две компании с наибольшей долей обрабатываемых пластин – это чистые производители – тайваньские компании TSMC и UMC.

[www.eetimes.com](http://www.eetimes.com)