

слоистого алюмосиликатного минерала монтмориллонита (образец В1) и трех его органогилин (В2, В3 и В4). Модификаторами были взяты многоатомные ионы хлорид октадецилбензилдиметиламмония (OBDM), хлорид диоктадецилдиметиламмония (DODM) и бромид цетилтриметиламмония (СТАВ), соответственно для В2, В3, В4.

Методами дифракции рентгеновских лучей определены межслоевые расстояния этих образцов, и размеры “галерей”: исследование рассеяния в области малых углов позволило определить число ламелей в кристаллах этих глин. Оказалось, что размеры галерей в случае образца В1 составляют 0.26 нм, в случае образцов В2 и В3 обнаружены галереи с высотами 0.84 (0.96) и 1.94 (2.64) нм, в случае органоглины В4 обнаружены галереи только одного размера 1.86 нм. В случае узких галерей расположение молекул модификаторов планарное, в случае широких галерей молекулы образуют гомеотропную двухслойную упаковку (В2, В3 и В4). Как показали результаты исследования ИК-спектров, молекулы СТАВ присутствуют в галереях в виде смеси поворотных изомеров с некоторым количеством транс-конформеров. Число ламелей в кристаллах исследованных органоглин составляет по данным малоугловой дифракции рентгеновских лучей от 1 до 4 единиц. Наиболее “толстые” кристаллы органоглин наблюдались в случае В1. Установлены корреляции между структурированием и оптическими свойствами нанокомпозитов: нематический жидкий кристалл-органоглины. Показано, что важную роль в различии этих свойств играет химическая природа модификатора, которая определяет характер взаимодействия на границе органическая матрица – неорганические наночастицы.

RMS DPI 2007-1-177-0

**МИКРОФАЗЫ АЛМАЗА И ГРАФИТА В ЗАКАЛЕННЫХ
РАСПЛАВАХ АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ КАРБОНАТ-СИЛИКАТ-
СУЛЬФИД-УГЛЕРОДНЫХ СИСТЕМАХ
ПО ДАННЫМ РАМАН СПЕКТРОСКОПИИ
DIAMOND AND GRAPHITE MICROPHASES IN QUENCHED
DIAMOND FORMING CARBONATE-SILICATE-SULPHIDE-CARBON
SYSTEMS BY RAMAN SPECTROSCOPY**

Спивак А.В., Литвин Ю.А., Шушканова А.В., Литвин В.Ю.

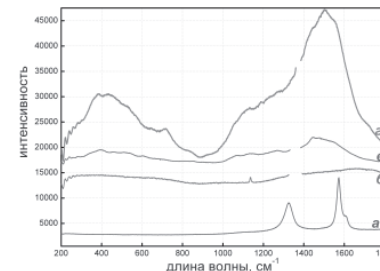
Spivak A.V., Litvin Yu.A., Shushkanova A.V., Litvin V.Yu.

*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia,
spivak@iem.ac.ru*

Experimental study on diamond nucleation and growth in carbon solution in the multicomponent carbonate, carbonate-silicate, silicate and sulphide melts is performed. High-pressure toroidal anvil-with-hole cell with graphite resistive furnace was used. The boundary conditions of diamond

spontaneous crystallization and seeded growth are determined for all the diamond growth media with the use of the PT diagram of diamond crystal growth. Raman spectra of quenched carbonate-carbon, carbonate-silicate-carbon, silicate-carbon and sulphide-carbon melts contain bands relating to region of stretching C-C in diamond and graphite microphases.

Для геохимии и генетической минералогии алмаза существенное значение имеют формы растворения и переноса углерода в ростовых материнских средах. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование алмазообразующих систем на примерах карбонатно-силикатных, карбонатных, силикатных и сульфидных расплавов, концентрация углерода в которых достигает состояния насыщения и пересыщения к алмазу. Прямое изучение алмазообразующего расплава с растворенным углеродом в условиях эксперимента при очень высоких давлениях и температурах невозможно по методическим причинам. В связи с этим главное внимание направлено на исследование твердых углеродсодержащих веществ, которые образовались в процессе высокоскоростной закалки химически различных ростовых расплавов, насыщенных и пересыщенных углеродом, с использованием метода Раман-микроспектрометрии.



В качестве стартовых материалов использовались: 1) многокомпонентная карбонатная смесь K_2CO_3 - Na_2CO_3 - $CaCO_3$ - $FeCO_3$ - $MgCO_3$; 2) силикатные смеси $NaAlSi_3O_8$, $(Na_2SiO_3)_{50}(Mg_2SiO_4)_{50}$, $(Na_2SiO_3)_{50}(NaAlSi_2O_6)_{25}(MgSiO_3)_{25}$; 3) карбонат-силикатные смеси $[(Di_{50}Jd_{50})(Gross_{60}Py_{40})_{40}]_{50}(K_2CO_3)_{50}$, $[(Di_{50}Jd_{50})(Gross_{60}Py_{40})_{40}]_{70}(K_2CO_3)_{30}$, $(Na(AlSi_3O_8))_{80}(K_2CO_3)_{20}$ и $(Na(AlSi_3O_8))_{60}(K_2CO_3)_{40}$; 4) порошки пирротина среднего состава. Опыты в интервале 5.5–8.5 ГПа выполнялись в аппарате высокого давления типа “наковальня с лункой” с трубчатыми графитовыми нагревателями диаметром 5 мм.

Для исследуемой системы экспериментально определены РТ-

граничные условия для (1) спонтанной нуклеации и массовой кристаллизации алмаза в области лабильно пересыщенных к алмазу расплавов-растворов углерода (ОЛР) и (2) монокристаллического роста на алмазных затравках в области метастабильно пересыщенных к алмазу расплавов-растворов углерода (ОМП). При спонтанной кристаллизации – оценочная плотность нуклеации составляет не менее $3-5 \cdot 10^2$, при этом формируются отдельные октаэдрические кристаллы размерами до 200 мкм, шпинелевые и полисинтетические двойники, сростки, – до $1 \cdot 10^5$ зародышей алмазной фазы в мм^3 .

Исследования рамановских спектров продуктов закалки после экспериментов при высоких давлениях лежат в основе определения характера связей углерода в расплавах и позволяют судить о механизмах растворения С в расплавах. В области С–С колебаний закаленного карбонатного расплава присутствуют полосы 1333 см^{-1} и 1580 см^{-1} , карбонат-силикатного расплава 1335 см^{-1} , силикатного 1580 см^{-1} и добавочная полоса 1358 см^{-1} . Спектр закаленного сульфидного расплава содержит полосы 1580 см^{-1} и 1333 см^{-1} . Полосы 1330 , 1333 , 1335 см^{-1} относятся к области С–С колебаний в алмазе. Частота колебаний С–С в алмазе равна $1332 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$. Это частота собственных колебаний алмазной решетки как идеальной, так и содержащей дефекты. Примеси, включения, внутренние напряжения в кристалле приводят к размытию пика и сдвигу по длине волны, появлению дополнительных широких полос в спектре. Полосы $1579-1580$ и 1358 см^{-1} относятся к области С-С колебаний в графите с различной степенью упорядоченности кристаллической решетки. С уменьшением степени упорядоченности решетки полоса 1580 см^{-1} становится шире и смещается в более высокочастотную область с появлением полосы $1350-1358 \text{ см}^{-1}$. Возникновение идентичных пиков на рамановских спектрах химически различных растворителей углерода свидетельствует об образовании микрофаз графита и алмаза в процессах их закалки и о исходном состоянии в них растворенного углерода.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № П9, РФФИ 06-05-64478, 05-02-17283, INTAS 05-1000008-7927, МК-412.2007.5, НШ-2849.2006.5

RMS DPI 2007-1-180-0

ГЕНЕЗИС И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{NH}_2\text{O}$
(10Å-ФАЗА) В МАНТИЙНЫХ НОДУЛЯХ
GENESIS AND MODE OF OCCURENCE OF $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{NH}_2\text{O}$
(10Å-PHASE) IN MANTLE NODULES

Хисина Н.Р., Вирт Р.

Khisina N.R., Wirth R.

Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia

GeoForschungZentrum, Potsdam, Germany, khisina@geokhi.ru

10Å Phase $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{nH}_2\text{O}$ synthesized at $P > 30 \text{ kbar}$ and $T 400-700 \text{ }^\circ\text{C}$ is a member of DHMS group (dense hydrous magnesium silicates) considered as a possible water-bearing mineral in a mantle. However 10Å-Phase has not been found as a macroscopic mineral in a nature. Here we demonstrate our observations of the nano-sized 10Å-Phase occurrence in mantle nodules from kimberlites. Transmission electron microscopic study showed three different modes of the 10Å-Phase occurrence in mantle olivines: (1) development of 10Å-Phase along microcracks in olivine due to mantle metasomatic process (xenolith, Udachnaya pipe); (2) 10Å-Phase formed by recrystallization of fluid inclusions in olivine (xenocryst, kimberlite Bullfontain); (3) nanoprecipitates of 10Å-Phase created due to a segregation of intrinsic OH-bearing defects in mantle olivine (xenocryst, kimberlite Udachnaya).

10Å-фаза $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{nH}_2\text{O}$ является представителем группы высокоплотных гидросиликатов магния (в английской аббревиатуре DHMS), полученных в экспериментах при высоких давлениях и температурах. Поле стабильности 10Å-фазы находится в области давлений и температур $> 30 \text{ кбар}$, $400-700 \text{ }^\circ\text{C}$. Фазы DHMS рассматриваются как гипотетические минералы - носители воды в мантии; однако за исключением минералов гумитовой серии, в природе фазы DHMS до недавнего времени не были найдены. Первой находкой 10Å-фазы в веществе мантии оказались нановключения в оливиновых нодулях из кимберлитов трубок Удачная и Обнаженная (Якутия) [1].

Электронномикроскопические исследования, проведенные на ряде образцов оливиновых нодулей из кимберлитов Якутии (трубки Удачная, Обнаженная) и Южной Африки (трубка Bullfontain), показали повсеместное присутствие в них наноразмерных образований 10Å-фазы, что позволяет считать 10Å-фазу сквозным нано-минералом, маркирующим по давлению и температуре определенный этап кимберлитового процесса. Наблюдаются наноразмерные формы 10Å-фазы разного генезиса: (1) развитие 10Å-фазы вдоль трещин с замещением оливина в результате мантийного метасоматоза; образование 10Å-фазы при раскристаллизации расплавно-флюидных