

На правах рукописи

ШУМИЛОВА Татьяна Григорьевна



МИНЕРАЛОГИЯ САМОРОДНОГО УГЛЕРОДА

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2003

**Работа выполнена в Институте геологии Коми
научного центра УрО РАН (г. Сыктывкар).**

Научный консультант –

**доктор геолого-минералогических наук, профессор,
академик РАН**

Николай Павлович Юшкин

Официальные оппоненты:

**доктор геолого-минералогических наук, профессор,
академик РАН**

Феликс Артемьевич Летников,

доктор геолого-минералогических наук, профессор
Маргарита Ивановна Новгородова,

доктор геолого-минералогических наук, профессор
Алексей Иванович Глазов

**Ведущая организация – Всероссийский геологиче-
ский институт им. А.П.Карпинского.**

**Защита диссертации состоится 24 октября 2003 г.
в 16 ч на заседании диссертационного совета Д 212.224.04
в Санкт-Петербургском государственном горном институте
имени Г.В.Плеханова (техническом университете) по адресу:
199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, ауд. № 4312.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Санкт-Петербургского государственного горного института.**

Автореферат разослан

2003 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета,
доцент



Ю.Л.ГУЛЬБИН

15217

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований.

История минералогии углерода восходит к незапамятным временам с момента начала использования человеком углеродных материалов – алмаза и графита. XX-й век был ознаменован стремительным прогрессом в области знаний о возможных структурных состояниях углерода и областях его использования. В настоящее время известно о существовании 17-ти наиболее достоверных его модификаций: алмаз, лонсдейлит, квазиодномерный алмаз, алмазоподобный углерод, гексагональный графит, ромбический графит, кубический графит, графитоподобный углерод, наночастицы, нанотрубы, чаоит, α -карбин, β -карбин, карбиноподобный углерод, фуллерит, стекловидный углерод, фуллерены. Данные модификации отличаются исключительно неравномерной изученностью.

Большинство публикаций касается проблем преимущественно одной, той или иной углеродной фазы или посвящены описательному обзору многообразия структурных модификаций и их свойств.

Среди обзорных работ минералогического характера известны публикации А.А.Вальтера (1991) и Л.И.Мана (1990) с соавторами; М.И.Новгородовой (1994).

Наиболее обширные и систематизированные сведения в опубликованной литературе посвящены различным аспектам исследований алмаза и алмазности (Бескрованов, 2000; Бокий и др., 1986; Ваганов, 2000; Квасков, 1997; Квасница, 1984; Квасница и др., 1999; Милашев, 1990; Орлов, 1984; Харьков и др., 1998 и т.д.). Ряд работ связан с изучением тех или иных вопросов минералогии и геологии графитовых проявлений, технологическими проблемами создания и использования графитовых материалов (Веселовский, 1936, 1955, 1960; Вяткин и др., 1967; Калинин, 1975; Лобзова, 1975; Солоненко, 1951; Убеллоде и др., 1965; Шулепов, 1972; French, 1964). Имеются крупные работы, посвященные карбину (Kudryavtsev et.al., 1997; Heimann et.al., 1999), шунгиту (Калинин, 1975; Филиппов и др., 2000), продуктам импактного происхождения (Вальтер и др., 1992; Вдовыкин, 1967; Масайтис и др., 1998).



Существует огромное количество зарубежных и отечественных публикаций, раскрывающих конкретные проблемы, связанные с описанием структурных и физических характеристик отдельных модификаций углерода, и особенно много по методам и механизмам их синтеза.

Тем не менее, среди неисчерпаемого количества научной литературы, посвященной углероду, отсутствует системный анализ сведений о многообразии природных модификаций углерода, механизмах их образования и распространения в природе, практической значимости.

Вторая половина прошлого века была эпохой открытия принципиально новых немагматических источников алмазов, уникальных по своей геологической сути и масштабам алмазоносности, среди которых – крупнейшее Кумдыкольское месторождение микроалмазов в метаморфических породах и аналогичная по запасам Барчинская алмазоносная зона (Казахстан). В отношении алмазоносности кумдыкольского типа за последние десятилетия накоплен достаточно богатый материал (Екимова и др. 1992; Лаврова и др., 1999; Летников, 1983; Маракушев и др., 1985, 1995; Соболев и др., 1986-1993 и др.). Однако генетическая природа подобных объектов так и осталась неубедительной для многих исследователей, остались нерешенными вопросы их практической значимости, методов поисков и технологий обогащения.

Исследование алмазоносности в метаморфических породах в настоящее время вновь становится актуальным, несмотря на то, что алмазы в них представлены микрокристаллами. В мире постоянно ощущается дефицит технических алмазов в объеме 10-15 млн. кар/год, что особенно существенно на фоне постоянно повышающегося спроса и расширения областей их использования. В 2000-2005 годах на алмазном рынке предполагается изменение баланса добычи ювелирных/технических сортов природных алмазов и баланса между странами производителями. В связи с предполагаемой выработкой основных запасов австралийских лампроитовых месторождений к 2005 году, которые на 90% содержат технические сорта, дефицит технических алмазов может достигнуть наибольшей вели-

ны. При этом рынок ювелирных алмазов не потерпит существенных потерь, как и обычно, планируемые объемы продаж будут превышать спрос на 3-5 млн. кар/год (Ваганов, 2000).

В связи с выше изложенным исследование возможности выявления новых нетрадиционных коренных источников алмазов технических сортов, в частности кумдыкольского типа, вновь является актуальным. Кроме того, ожидается, что на этом же фоне будут особо востребованы новые экономичные и более производительные технологии производства синтетических алмазов.

Цели исследований.

Целями исследований являлись: разработка концептуальных основ минералогии углерода, определение причинно-следственных связей в процессах формирования и распределения свободных форм углерода, разработка критериев поисков коренных источников алмазов в немагматических объектах и возможности модифицирования углеродных материалов.

Основные задачи исследований.

В процессе выполнения исследований решались следующие основные задачи:

- 1) обобщение сведений и систематизация углеродных веществ с учетом новых данных;
- 2) анализ механизмов и определение возможных условий образования углеродных веществ;
- 3) выявление типоморфных особенностей углеродной минерализации разного генезиса;
- 4) исследование особенностей распространения углеродных модификаций в земной коре;
- 5) определение поисковых критериев алмазоносности кумдыкольского типа.

Фактический материал.

При выполнении работы использовались природные и синтезированные углеродные вещества, включая алмазы и графит различного генезиса, а также карбиноподобный и стеклоподобный углерод различного происхождения.

В целом изучены углеродные вещества следующих природных объектов:

1) *магматогенные* – кимберлитовая трубка Удачная (Якутия), кимберлитовая трубка Ломоносовская (Архангельская провинция);

2) *гидротермально-пневматолитовые* – Кумдыкольское месторождение (Казахстан), Ботогольское месторождение (Бурятия), Тазказганское месторождение (Узбекистан), месторождение Богала (Шри Ланка), зона эклогитизации Шумихинского метаморфического комплекса (Средний Урал), метасоматизированная тектоническая зона (Западное Прибайкалье);

3) *метаморфические* – месторождение Тайгинское (Урал), месторождение Сэрэгэн (Таймыр), Шумихинский метаморфический комплекс (Средний Урал), амфиболиты (Таймыр), гранулиты (Западная Карелия), Карская депрессия (Побережье Карского моря), Хараматалоуский метаморфический комплекс (Полярный Урал), Неркаюский метаморфический комплекс (Приполярный Урал), углеродсодержащие сланцы, подстилающие Хабаровинский офиолитовый массив (Южный Урал).

4) *проблематичные* – алмазоносные вишериты (Пермская область).

Методы исследований.

При изучении углеродных веществ и углеродсодержащих пород были использованы следующие методы исследований: высокоразрешающая трансмиссионная, атомно-силовая, электронная сканирующая (в комплексе с энерго-дисперсионной и волновой спектроскопией), электронная просвечивающая, оптическая микроскопии; порошковая дифрактометрия и монокристалльная съемка; ИК-, КР-, ЭПР-, ОЖЕ-, рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС), рентгенофлуоресцентная (РФСА) спектроскопии; термогравиметрический анализ; газовая хроматография; определение С, Н, N, S, O; силикатный химический и полуколичественный анализы пород и минералов; изотопный анализ; ряд петрографических, минераграфических и битуминологических исследований.

В ходе подготовки образцов к исследованиям были применены методики термохимического, химического, физического и механи-

ческого выделения углеродных минералов из пород; методики выделения битумоидов и керогена.

Работа выполнена в Институте геологии Коми научного центра УрО РАН (г. Сыктывкар) в лаборатории технологии минерального сырья в рамках тем НИР: «Минерально-сырьевые ресурсы Европейского Северо-Востока (геология, прогноз, анализ, проблема освоения)» (№ГР 01.9.50000209, 1993-1997 гг); «Минералоготехнологический анализ основных видов минерального сырья Республики Коми с целью выработки рациональных и комплексных технологий обогащения» (№ГР 01.99.0007763, 1998-2002 гг). Последний этап работы был осуществлен в рамках международной координационной программы Eurocarb и соглашений о научном сотрудничестве с университетом Ниигата (Япония), Станфордским университетом (США), Франкфуртским университетом (Германия). Отдельные виды анализов и контрольные исследования были выполнены в Институтах биологии и химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар), Институте элементоорганических соединений РАН (г. Москва), Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург), ВНИИСИМС (г. Александров), Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институте земной коры РАН (г. Иркутск), Станфордском Университете (США), Университете Ниигата (Япония).

Научная новизна.

1. Проведено фундаментальное обобщение сведений и предложена классификация модификаций углерода, впервые включающая классификационный критерий, определяющий характер структурной упорядоченности углеродного вещества. Обоснована необходимость введения в классификацию подразделения модификаций с промежуточным типом гибридизации атома углерода.

2. На основании особенностей электронного строения и возможного энергетического состояния атома углерода установлены причинно-следственные связи в процессах образования и существования различных форм элементарного углерода и обоснована тесная генетическая связь углеродных модификаций в природных услови-

ях, обуславливающая образование углеродных парагенетических ассоциаций и возможное совместное нахождение углерода алмазного, графитового, карбинового и гибридного типов.

3. Определены типоморфные особенности углеродной минерализации разного генезиса. Впервые установлено, что углеродные вещества, имеющие облик графита и графитоподобного вещества, могут обладать сложным внутренним строением, выражающимся в присутствии в веществе сразу нескольких типов углерода, в том числе углерода алмазного типа.

4. Впервые в природных объектах обнаружены кубический графит, алмазоподобный углерод и псевдоморфозы карбиноподобного углерода по алмазу. Установлена структурная идентичность стеклоуглерода и шунгитового углерода.

5. Показано, что углеродные вещества могут образовываться 18-ю способами в различных термодинамических условиях и агрегатных состояниях формирующей среды, в том числе в газообразном, жидком, твердом. Определен диапазон термодинамических условий образования алмазов в различных средах, составляющий от 0,0000001 до 1000000 бар и от комнатной температуры до 4000 °С. Установлен механизм кинетической низкотемпературной трансформации углеродных веществ при атмосферном давлении и экспериментально доказана радиационно-стимулированная трансформация углеродного вещества.

6. Разработан критерий поисков коренных месторождений алмазов кумдыкольского типа, основанный на использовании принципа существования углеродных парагенетических ассоциаций, заключающийся в выявлении площадей распространения графитовой минерализации и выявлении ее типоморфных признаков, свойственных графиту-спутнику алмазов – повышенной плотности и присутствия sp^3 -углерода.

Практическая значимость.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы в различных областях фундаментальных и прикладных исследований, включая поиски коренных источников алмазов кумдыкольского типа; разработку новых низкоэнергетических технологий синтеза и

модифицирования свойств углеродных веществ, в том числе графита и алмазов.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на конференциях:

18th General Meeting of the International Mineralogical Association, Edinburg, Scotland, 2002; "Новые идеи и концепции в минералогии", Международный минералогический семинар, Сыктывкар, 2002; XI European Union of Geosciences, Strasburg, France, 2001; "Некристаллическое состояние минерального вещества", Международный минералогический семинар, Сыктывкар, 2001; "Петрография на рубеже XXI века. Итоги и перспективы", Второе всероссийское петрографическое совещание, Сыктывкар, 2000; "Геология и полезные ископаемые Западного Урала", конференция, Пермь, 2000; 31st International Geological Congress, Brazil, Rio de Janeiro, 2000; "Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи", Международный семинар, Сыктывкар, 2000; "Геология и геоэкология Фенноскандии, северо-запада и центра России", XI молодежная научная конференция, Петрозаводск, 2000; 7th International conference on new diamond science & technology, Hong Kong, 2000; "Металлогения и геодинамика Урала" III Всеуральское металлогеническое совещание, Екатеринбург, 2000; "Проблемы минералогии, петрографии и металлогении", Научные чтения памяти П.Н.Чирвинского, Пермь, 2000; XIV Международное совещание по рентгенографии минералов, Санкт-Петербург, 1999; IX съезд Минералогического общества при РАН, Санкт-Петербург, 1999; "Прогнозирование и поиски коренных алмазных месторождений", Международная научно-практическая конференция, Симферополь, 1999; XIII Геологический съезд Республики Коми, Сыктывкар, 1999; "Теоретическая, минералогическая и техническая кристаллография", Второе Уральское кристаллографическое совещание, Сыктывкар, 1998; "Углеродсодержащие формации в геологической истории", Международный симпозиум, Петрозаводск, 1998; "Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регио-

нов", Всероссийская конференция, Сыктывкар, 1998; Национальная кристаллохимическая конференция, Черноголовка, 1998; "Углеродные материалы", IV Научно-практическая конференция с международным участием, Новокузнецк, 1997; "Спектроскопия, рентгенография и кристаллография минералов", Международная конференция, Казань, 1997; "Метасоматизм и рудообразование", Всероссийская конференция, Екатеринбург, 1997; " Структура и эволюция минерального мира", Международный минералогический семинар, Сыктывкар, 1997; "Проблемы золотоносности и алмазонасности севера Европейской части России", Региональный симпозиум, Петрозаводск, 1995; XIII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии, Черноголовка, 1995; "Геология и металлогения Приполярного Урала", Сыктывкар, 1993. Кроме того, результаты исследований докладывались на минералогических семинарах в Институте геологии Коми научного центра УрО РАН в период с 1992 по 2000 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 83 работы, в том числе 3 монографии, 2 патента на изобретения.

Объем и структура работы. Диссертация содержит введение, 5 глав, заключение, список литературы и приложение. Объем работы - 360 страниц, 89 рисунков, 22 таблицы, приложение. Список библиографии включает 332 наименования.

Благодарности.

Автор выражает глубокую благодарность за научные консультации и обсуждение хода исследований научному консультанту академику РАН, д.г.-м.н. Н.П. Юшкину, члену-корреспонденту РАН, д.г.-м.н. А.М. Асхабову, д.г.-м.н. Б.А. Остащенко, к.г.-м.н. И.Х. Шумилову, к.г.-м.н. В.П. Лютоеву, к.ф.-м.н. В.В. Ковалевскому.

Автор признателен всем коллегам, оказавшим научные консультации по различным конкретным вопросам, возникшим в процессе исследований - д.г.-м.н. В.А. Милашеву, д.г.-м.н. В.И. Ракину, д.ф.-м.н. Л.А. Песину, д.г.-м.н. Б.А. Малькову, д.г.-м.н. Л.В. Махлаеву, проф. Б. Винклеру, к.г.-м.н. И.И. Голубевой, д.г.-м.н. В.А. Петровскому, д.г.-м.н. А.М.Пыстину, д.г.-м.н. Ю.А. Ткачеву, к.г.-м.н. Д.А.

Бушневу, к.г.-м.н. И.Н. Бурцеву, д.ф.-м.н. Л.А. Лейтес, д.г.-м.н. О.Б. Котовой, к.г.-м.н. В.Д. Игнатьеву, к.г.-м.н. Г.Н. Лысюк, к.г.-м.н. Ю.С. Симаковой, к.г.-м.н. В.Л. Андреичеву и другим.

Коллекция углеродных веществ, исследованная в данной работе, была собрана с помощью коллег, которым автор выражает огромную благодарность - И.Н. Бурцеву, Дж. Глиннеманну, И.И. Голубевой, Л.И. Гурской, Ю.В. Даниловой, Т.Е. Екимовой, А.А. Заячковскому, В.В. Золотовой, А.В. Козлову, Л.Д. Лавровой, М. Лич, В.Г. Лукину, Л.Н. Любоженко, Л.М. Лялиной, Г.Г. Морозову, Ю.Н. Новикову, Б.А. Остащенко, Е.В. Пушкареву, И.П. Тетерину, М.М. Филиппову, И.Х. Шумилову, Н.П. Юшкину.

Автор с благодарностью вспоминает своих ныне покойных коллег Ю.П.Кудрявцева и Л.А.Янулову за многолетние совместные экспериментальные исследования по синтезу, изучению и модифицированию карбина и тонкодисперсных алмазов. Большое значение для выполнения работы имело ознакомление соискателя с методикой термохимического выделения микроалмазов из пород и их диагностики, за которое он благодарен В.Т. Рагулиной; а также очень признателен Г.С. Титовой, на протяжении многолетнего хода исследований выполнявшей термохимическую экстракцию углеродных веществ из пород.

Автор благодарен всем аналитикам, которые помогли в проведении инструментальных исследований, в том числе В.Н. Филиппову, Г.Н. Модяновой, к.г.-м.н. Е.А. Голубеву, проф. Дж. Акаи, М. Лич, В.А. Радаеву, Т.Н. Поповой, Г.Н. Каблису, В.А. Ржаницину, С.Т. Неверову, к.ф.-м.н. С.С. Букалову, Л.А. Михалицыну, А.М. Естафьевой, к.х.н. Б.Н. Дудкину, к.т.н. В.Л. Кузнецову, к.ф.-м.н. И.В. Грибову, Н.В. Нартовой, М.Ф. Самоitolковой и другим.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

ПОЛОЖЕНИЕ 1. Углерод алмазного (sp^3), графитового (sp^2), карбинового (sp) типов образует парагенетические ассоциации углеродных фаз, находящихся в разных качественных и количественных соотношениях, определяемых ковариантностью состояний углерода в условиях одного и того же геологического процесса.

Согласно теории электронного строения атом углерода может находиться в принципиально разных состояниях, в соответствии с которыми характер его внешней электронной оболочки описывается шестью возможными состояниями, включая три варианта гибридизации – sp^3 , sp^2 , sp .

Кроме того, в соответствии с последними представлениями о физически возможном существовании электронных облаков атома углерода, подтвержденных экспериментальными данными, полученными Г.П.Вяткиным и его соавторами (Вяткин и др., 1996), атомы углерода могут иметь деформированные гибридизированные электронные облака (где $109^\circ < \varphi < 120^\circ$ и $120^\circ < \varphi < 180^\circ$) (рис.1). В привычной для минералогов терминологии мы описываем это возможностью непрерывного искажения углов между σ -связями (они же являются углами φ) от первых трех дискретных состояний. Данное обстоятельство является следствием того, что вклад s и p орбиталей в единую гибридную орбиталь (степень гибридизации) может быть различным и не ограничивается целочисленными значениями: sp^x , где $1 < x < 2$, $2 < x < 3$.

В соответствии с особенностями электронного состояния углерода и степени упорядоченности углеродных веществ нами предложена современная классификация модификаций углерода, включающая 17 разновидностей (табл. 1). Углеродные вещества по степени гибридизации слагающих их атомов углерода разделяются на вещества алмазного (sp^3), графитового (sp^2), карбинового (sp) и гибридного (sp^x) типов.

В зависимости от агрегатного состояния формирующей среды образование различных углеродных модификаций может осуществляться в результате многочисленных процессов по различным механизмам при разных Р-Т-условиях. В диссертационной работе проведен подробный анализ всех реализованных способов образования углеродных веществ (табл.2).

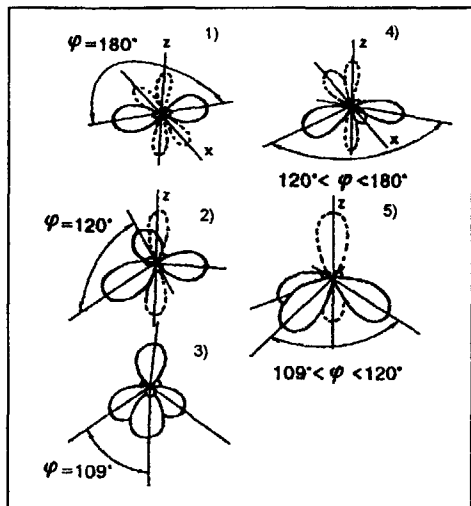


Рис. 1. Типы гибридизации электронных облаков атома углерода:

- 1) sp -гибридизация;
- 2) sp^2 -гибридизация;
- 3) sp^3 -гибридизация;
- 4-5) промежуточные состояния гибридизации (Вяткин и др., 1996).

В целом следует отметить, что сущность методов получения углеродных веществ (в том числе экзотических) сводится к тому, что в эксперименте в течение короткого времени (секунды, минуты, часы, в особых случаях дни, месяцы) создаются условия для образования углеродных структур. Для большинства методов процесс сводится к тому, что у имеющегося источника углерода оголяются связи атомов углерода и обеспечиваются условия для их соединения между собой. При этом образование той или иной структуры определяется степенью возбуждения или гибридизации атомов углерода и кинетикой процесса, а скорость формирования зависит от особенностей массопереноса – концентрации атомов углерода, вязкости среды, Р-Т-условий и т.д..

В природных условиях при формировании аналогичных углеродных веществ могут отличаться механизмы образования оголенных

связей атома углерода (которые скорее возможны вследствие окислительно-восстановительных реакций), скорости поликонденсации и трансформации вещества. Сам же результат образования того или иного типа конденсированного углеродного вещества также определяется степенью возбуждения атомов углерода и особенностями массопереноса.

Аналитический обзор способов получения тех или иных модификаций углерода наглядно демонстрирует их полигенность, что обеспечивается большим числом механизмов и условий их формирования.

Проведенный нами анализ опубликованных данных экспериментальных исследований алмазообразования показал, что термодинамические параметры образования алмазов согласно многочисленным механизмам возможны в широком интервале давлений и температур – от 0,0000001 до 1000000 Бар и от 20 до 4000 °С (рис. 2). При этом следует заметить, что продукты синтеза чаще всего представлены срастаниями алмаза с неалмазным углеродом, который впоследствии удаляется путем кислотной обработки.

Кроме того, анализ особенностей энергетического состояния атома углерода и экспериментальных условий синтеза углеродных модификаций показывает, что образование углеродных фаз с различными типами углерода происходит при практически одинаковых термодинамических параметрах, что приводит к образованию полифазных сингенетических сростков, в частности алмаз-графитового ряда.

На основе выше изложенного анализа мы пришли к теоретическому выводу о возможности тесной генетической и пространственной связи различных типов углерода в природе. Для подтверждения данного тезиса мы провели исследования углеродной минерализации известных проявлений гидротермально-метасоматического и регионально-метаморфического характера с применением широкого спектра современных методов анализа вещества; а также провели анализ углеродных ассоциаций в осадочных и ударно-метаморфических объектах по опубликованным данным А.А. Вальтера и др. (1992), В.Т. Дубинчука и др. (1976), В.Л. Масайтиса и др. (1998), Daulton et.al. (1996).

Таблица 1

Модификации углерода

Класс упорядоченности	Тип гибридизации электронных областей атома углерода			
	sp^3	sp^2	sp	гибриды
Кристаллические вещества	Алмаз*	Гексагональный графит	Чаоит	Фуллерит
	Лонсдейлит	Ромбоэдрический графит	α - карбин	
	Квазидномерный алмаз	Кубический графит	β - карбин	
Аморфные вещества	Алмазоподобный углерод	Графитоподобный углерод (турбостатный углерод)	Карбиноподобный углерод	Стекловидный углерод
Молекулярные и молекулярно-подобные замкнутые слои		Наночастицы		Фуллерены
		Нанотрубы		

*) Модификации, выделенные жирным шрифтом отнесены к минеральным видам, утвержденным Международной минералогической ассоциацией (по данным на 2002 год).

Таблица 2

Процессы и механизмы реализованного синтеза модификаций углерода

п/п	Процесс, механизм формирования	Условия		Образующиеся фазы	Источник
		температура, °С	давление, бар		
Образование углеродных веществ в жидкой среде					
1	Кристаллизация в истинных растворах	50-100	1	алмаз, графит	Dunin-Burakovsky et.al., 2000
2	Кристаллизация в расплаве	400 700-1340	1 38000 – 52500	алмаз алмаз	Patel et.al., 1979 Орлов, 1984
3	Формирование из жидкого состояния	20	1	карбиноподобный углерод	Кудрявцев и др., 1993
Образование углеродных веществ в твердой среде					
4	Механизм стрессовой трансформации при высоком давлении (мартенситный механизм)	1800	600000	алмаз, лонсдейлит, графит	Вальтер и др., 1992
5	Трансформация при статическом высоком давлении	1000-1300 >1400 1700	80000 то же 80000	лонсдейлит алмаз алмаз	Верещагин и др., 1965, Курдюмов и др., 1978
6	Кинетическая термическая трансформация (механизм постепенного изменения степени гибридизации атома углерода + механизм укрупнения кластеров)	100-700	1	алмаз, графит, карбин	Шумилова и др., 2001
7	Деформационный механизм	20	1	ромбоздрический графит	Ман и др., 1990
8	Термическая трансформация	1700-3000 400	1 1	гексагональный графит карбин, алмаз	Ман и др., 1990 Кудрявцев и др., 2001

Продолжение таблицы 2

п/п	Процесс, механизм формирования	Условия		Образующиеся фазы	Источник
		температура, °С	давление, бар		
9	Химически спровоцированная твердофазная трансформация	1130 1250-1450	1 25000-30000	Графит графит	Сонин и др., 1997
10	Трансформация, стимулированная облучением	20	1	алмаз	Шумилова и др., 1994
Образование углеродных веществ из газовой фазы					
11	Механизм поликонденсации из газовой фазы	800-960	1	алмаз, графит	Руденко и др., 1993
		700	5000	нанотрубки	Симаков, 2001
12	Кристаллизация из газовой фазы в гетерофазной среде	750	1,6-160	алмаз	Бердников и др., 1998
13	Радиационно-стимулированная карбонизация и кристаллизация углеродистого вещества	20	1	алмаз	Остащенко и др., 1997
Экзотичные процессы образования углеродных веществ					
14	Плазмохимический синтез	3200	около 1	карбин, фуллерен, нанотрубки	Кудрявцев и др., 1993, Богданов и др., 2000
15	Лазерная сублимация углерода	n×1000	около 1	карбин, фуллерены	Кудрявцев и др., 1993, Богданов и др., 2000
16	Осаждение углерода из электрической дуги	n×1000	?	графитоподобный углерод, фуллерен	Кудрявцев и др., 1993, Богданов и др., 2000
17	Ионно-стимулированное осаждение углерода	?	вакуум	алмазоподобный углерод, карбиноподобный углерод, гибриды	Кудрявцев и др., 1993
18	Кристаллизация, стимулированная электромагнитным полем	20	1	алмаз	Соболев и др., 1992, Makita et.al., 1996

Изучение природных углеродных веществ показало, что природные углеродные фазы в действительности тесно связаны друг с другом и образуют углеродные парагенетические ассоциации. В частности, нами были установлены углеродные парагенетические ассоциации разного состава с возможным преобладанием любого из типов углерода (табл. 3).

На примере изучения графитового вещества Кумдыкольского месторождения алмазов, графита алмазодержащих пород Шумихин-

Таблица 3

Тип гибридизации углерода графитовидных образцов по данным фотоэлектронной рентгеновской и оже-спектроскопии

Геологический объект	Генезис углеродного вещества	Вид исследованных образцов	Тип углерода	
			основной	дополнительный
Кумдыкольское месторождение	Метасоматический	Графит	sp^3	sp^2
Шумихинский комплекс		Графит	sp^2	sp^1
Прибайкальская зона метасоматитов		Графит	sp^2, sp^3	-
		Графит	sp^2	-
Тазказганское месторождение		Графит	sp^2	sp^1
Неркаюский комплекс	Метаморфический	Кероген	sp^2, sp^1	sp^3
		Кероген	sp^1	sp^3
		Кероген	sp^2	sp^1, sp^3
		Кероген	sp^2	sp^3
		Кероген	sp^3	sp^2, sp^1
Хараматалоуский комплекс		Кероген	sp^2	sp^3
Хабарнинский массив		Кероген	sp^2	sp^3

ского комплекса, Неркаюского комплекса, Чернорудско-Баракчинской зоны, графитоподобного углерода Хараматалоуского комплекса, Хабаровинского массива нами было установлено, что углеродное вещество, по виду напоминающее обыкновенный графит может являться сложной структурной смесью, в которой углерод представлен совокупностью состояний с разным типом гибридизации в разном соотношении.

В частности, кумдыкольский «графит» состоит преимущественно из sp^3 - углерода, при подчиненном количестве sp^2 - углерода. Шумихинский графит большей частью представлен sp^2 - углеродом с примесью sp - углерода. Углеродное вещество Неркаюского комплекса в разной мере представлено углеродом всех дискретных типов гибридизации углерода (sp^3 , sp^2 , sp), при этом различные типы углерода могут встречаться как попарно друг с другом, так и все три вместе взятые в различном количественном соотношении, в том числе с преобладанием sp - компоненты и без участия sp^2 - углерода. Углеродное вещество Хараматалоуского комплекса преимущественно состоит из sp^3 - углерода с присутствием углерода слоистого и цепочечного мотивов строения. Прибайкальский графит имеет наиболее чистый sp^2 - углеродный состав либо смесь sp^2 и sp^3 -углерода. Вероятность присутствия стеклообразного состояния в углеродных веществах собственно инструментально пока не исследовалась, но такое состояние углерода в природных углеродных объектах теоретически не исключается.

Исследование нами графитовых частиц методом атомно-силовой микроскопии наглядно продемонстрировало их неоднородное строение, которое выражается в наличии сложных морфоструктур, в том числе, фибриллярной, линейной, червеобразной, сетчатой (рис. 3).

При наличии полифазных сростков парагенетичность соответствующих фаз определяется в первую очередь характером фазовых границ. Установленные углеродные фазовые сростания свидетельствуют об их равновесном по отношению друг к другу формировании. Поэтому такие совокупности являются парагенетичными.

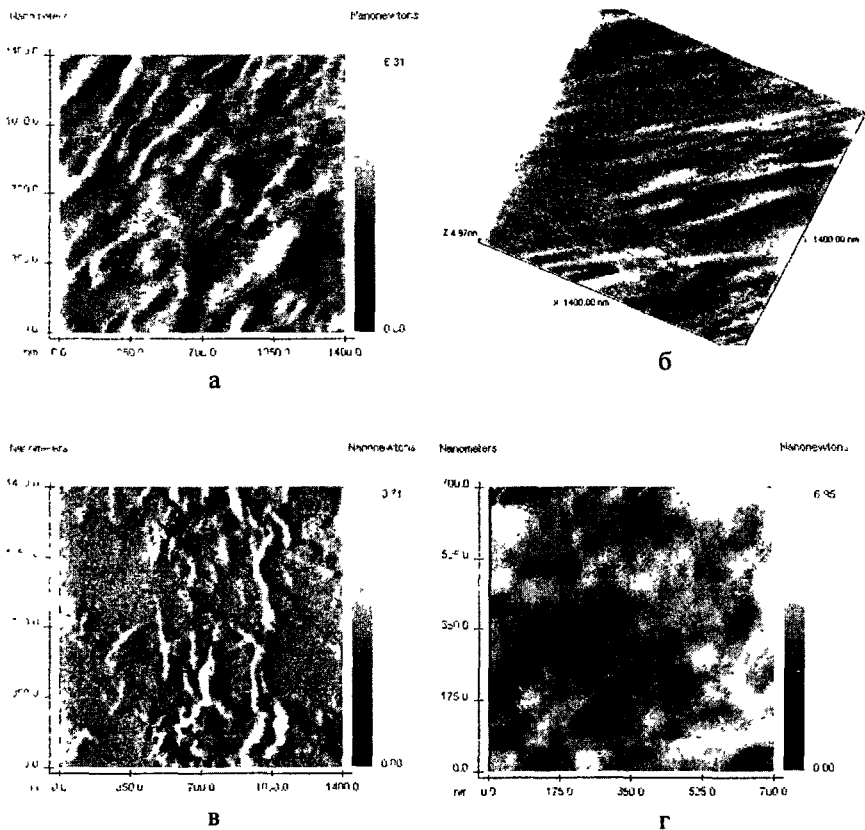


Рис.3. Типы внутренних морфоструктур неоднородного графита: а) фибриллярная, б) линейная, в) червеобразная, г) сетчатая. Иллюстрации а-в, – графит из Западного Прибайкалья; г – графит Кумдыкольского месторождения (Казахстан). Изображение \parallel (001) графита.

Таким образом, на основании энергетических особенностей формирования различных состояний углерода, анализа экспериментальных данных о синтезе углеродных модификаций и проведенных нами минералогических исследований мы установили, что углеродные вещества алмазного, графитового и карбинового типа углерода могут образовываться в одних и тех же геологических условиях.

ПОЛОЖЕНИЕ 2. Углеродные парагенетические ассоциации алмаз-графитового ряда формируются в условиях различных геологических процессов, следовательно, являются полигенными.

Формирование самородного углерода в природе происходит вследствие многочисленных процессов: магматического, гидротермально-метасоматического, осадочно-метаморфического (рис. 4). Преобразование углеродных веществ происходит посредством трансформации вследствие различных видов метаморфизма – регионального, контактового, импактного. В связи с многообразием условий образования углеродные модификации распространены в разнообразных геологических объектах (табл. 4), в которых они чаще всего встречаются совместно.

Из изложенных в предыдущем разделе данных (табл. 3) также следует, что углеродные парагенетические ассоциации алмаз-графитового ряда могут формироваться как в объектах регионально-метаморфического, так и гидротермально-метасоматического происхождения.

Анализ результатов наших исследований в совокупности с опубликованными сведениями других авторов позволяет расширить круг природных ситуаций с углеродными парагенетическими ассоциациями. Образование таких ассоциаций посредством импактно-метаморфических событий было подробно описано в литературе А.А. Вальтером и др. (1992), В.Л. Масайтисом и др. (1998) и другими исследователями. Описанные данными авторами особенности алмаз-лонсдейлит-графитовых сростаний свидетельствует о том, что они являются парагенетичными.

Описание совокупностей тонкодисперсных алмазов и графитовых частиц в кембрийских углисто-кремнистых сланцах Северной Карелии, приведенное В.Т. Дубинчуком (Дубинчук и др., 1976), Т. Даултоном и М. Озимой (Daulton et al., 1996), также привело нас к заключению о парагенетической связи алмаза и графита данного объекта.

Таким образом, учитывая наши собственные и опубликованные данные, мы пришли к выводу о полигенности углеродных парагенетических ассоциаций алмаз-графитового ряда.

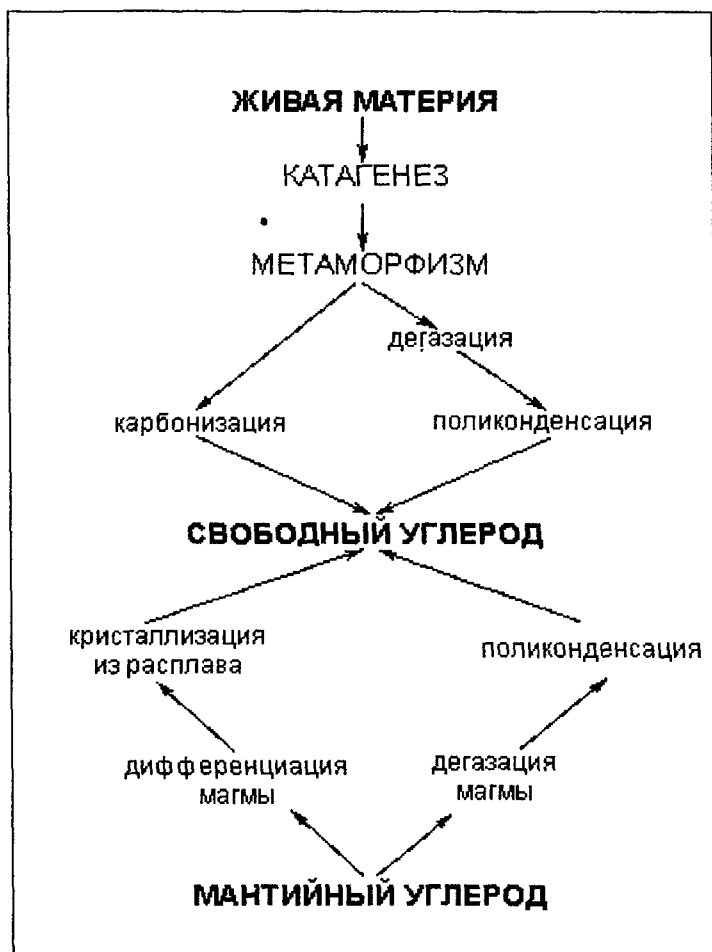


Рис. 4. Схема основных процессов образования самородного углерода в природе.

Таблица 4

Объекты распространения модификаций углерода в природе

Тип гибридизации углерода	Модификация	Разновидности вмещающих пород и других объектов	Объекты
1	2	3	4
sp ³	алмаз	магматические	кимберлитовые и лампроитовые месторождения, перидотитовый массив (Брит. Колумбия), ультрабазиты (Тасмания), ультрабазиты (Аляска, США), ультрабазиты (Кавказ, Армения), массивы Бени-Бушера (Марокко), Каменушенский массив (Урал, Россия), ультрабазиты (Камчатка, Россия) и др.
		метаморфические	комплекс Дабе Шань (Китай), графитистые сланцы (Либерия), гнейсы (Норвегия), гранулиты (Кольский полуостров, Россия) и др.
		импактно-метаморфические	астроблемы Попигайская, Карская (Россия) и др.
		зоны гидротермально-метасоматических изменений	Кумдыкольское месторождение (Казахстан), Шумихинский метаморфический комплекс (Урал, Россия)
		осадочные	урансодержащие углеродистые породы (Карелия, Россия)
		метеориты	
	лонсдейлит	магматические	кимберлитовые месторождения (Якутия, Россия)
		метаморфические	гранулиты (Кольский полуостров, Россия)
		импактно-метаморфические	Попигайская астроблема (Россия) и др.
		зоны гидротермально-метасоматических изменений	Кумдыкольское месторождение (Казахстан)
	алмазоподобный углерод	метеориты	
		зоны гидротермально-метасоматических изменений	Кумдыкольское месторождение (Казахстан)

продолжение таблицы 4

1	2	3	4
sp ²	гексагональный и ромбоэдрический графиты	магматические	массивы Бушвельд (ЮАР), Бени-Бушера (Марокко), Стиллоттер (Аризона, США), Сувалковский (Польша), Бланш Лейк (Канада), Морнхаузен (Германия), Сунмер (Норвегия), Бельтауский (Россия) и др.
		метаморфические	Завальевское (Украина), Тайгинское месторождение (Россия) и др.
		импактно-метаморфические	астроблемы Попигайская, Карская (Россия) и др.
		зоны гидротермально-метасоматических изменений	месторождение Богала (Цейлон), Ботогольское месторождение (Россия), Кумдыкольское месторождение (Казахстан) и др.
		метеориты	
	кубический графит	метаморфические	гранулиты (Кольский полуостров, Россия)
		зоны гидротермально-метасоматических изменений	Кумдыкольское месторождение (Казахстан)
	графитоподобный углерод	магматические	кимберлиты (Якутия, Россия)
		метаморфические	присутствует в кристаллических графитах метаморфических пород
	sp	α-, β- карбины чаоит	гидротермально-метасоматические
гидротермально-метасоматические			Кумдыкольское месторождение (Казахстан)
метаморфические			Хараматулууский комплекс (Урал, Россия)
импактно-метаморфические			астроблема Рис (Германия) и др.
карбиноподобный углерод		гидротермально-метасоматические	Шумихинский комплекс (Урал, Россия)

окончание таблицы 4

1	2	3	4
sp ^{2,3}	фуллерит	Магматические	базальтоидная трубка Тувиш (Таджикистан)
	фуллерен	магматические	массив Бени-Бушера (Марокко), лампроитовая дайка (Чукотка, Россия)
		импактно-метаморфические	астроблема Салбери (Канада)
		объекты локального высокотемпературного метаморфизма	фульгуриты
sp ^x	стекловидный углерод	осадочные	месторождения Шуньгское, Зажогинское (Карелия, Россия)
	наночастицы		

Составлено с использованием данных Дубинчука и др., 1976; Каминского, 1984; Лобзовой, 1975; Новгородовой, 1999, Павленко и др., 1974; Слodgeвича, 1982; Рожковой и др., 2000; Филиппова, 2001; Шило и др., 1978, 1979; Штейнберга и др., 1984; Шумиловой и др., 1996-2002; Daulton et.al, 1996; Daly et.al , 1993.

ПОЛОЖЕНИЕ 3. Алмаз-графитовая парагенетическая ассоциация является основой комплекса поисковых критериев месторождений алмазов кумдыкольского типа. Типоморфными признаками графита, сопутствующего алмазам, являются его повышенная плотность и присутствие в нем sp^3 -углерода.

Графит и алмазы на Кумдыкольском месторождении характеризуются теснейшей пространственной и геохимической связью. Это выражается в их совместном нахождении в породах, минералах, сростках, синтаксиальных образованиях и на субструктурном уровне. Типоморфные особенности алмазов и графита свидетельствуют об одинаковом механизме их кристаллизации (Шумилова, 1996). Содержания алмазов и графита имеют положительную корреляционную зависимость. Перечисленные особенности являются неоспоримым доказательством их парагенетической связи. Учитывая, что алмазы месторождения не проявляют видимой генетической связи с другими минералами, графит является их единственным минералом-спутником. В связи с этим предлагается использовать принцип алмаз-графитовой парагенетической ассоциации для поисков коренных месторождений алмазов кумдыкольского типа.

Наиболее важным поисковым критерием является минералогический признак – наличие в породах графита с типоморфными свойствами графита-спутника алмазов. Такими признаками графита являются: повышенная плотность – более 2.3 г/см^3 и наличие дополнительных углеродных фаз, особенно присутствие углерода алмазного типа (sp^3 -углерода).

При выполнении поисково-оценочных работ целесообразно последовательно применить комплекс критериев, в том числе выявление:

- 1) пород, содержащих видимую графитовую минерализацию;
- 2) пространственного совмещения области распространения графитовой минерализации с зонами интенсивной тектонической дислоцированности;
- 3) признаков метасоматической переработки пород, несущих графитовую минерализацию, признаков углеродистого метасомата;

4) типоморфных особенностей графитовой минерализации характерной сопутствующей алмазам: проведение комплекса минералогических исследований графита с применением методик определения плотности, структурных и электронных состояний углеродного вещества методами рентгеноструктурного анализа и комплекса методов низкоэнергетической спектроскопии;

5) прямых признаков алмазности, то есть определение степени кристалличности и крупности обособлений частиц углерода алмазного типа (sp^3 -углерода), выделение кристаллов алмазов с использованием комплекса методов термохимической деминерализации графитсодержащих пород и минералогической диагностики нерастворимого остатка;

6) продуктивности территории на алмазность и возможности комплексного освоения объектов.

Предлагаемая последовательность анализа с использованием данных проведенных ранее широкомасштабных геолого-съёмочных работ позволяет на ранних этапах без применения дорогостоящих аналитических исследований выделять наиболее перспективные территории для проведения исследовательских работ на поиски объектов кумдыкольского типа.

Сравнительный анализ геолого-минералогических особенностей Кумдыкольского месторождения алмазов и Шумихинского комплекса с известной находкой алмазов в метаморфических породах (Средний Урал) показал работоспособность предлагаемых критериев.

ПОЛОЖЕНИЕ 4. Углеродные вещества в условиях атмосферного давления при термическом воздействии в кинетическом режиме проявляют способность низкотемпературной твердофазной трансформации в диапазоне 100-700⁰С, с максимальным эффектом при 240-360⁰С.

В процессе исследований природных и синтетических углеродных образцов автором было обнаружено явление низкотемпературной кинетической трансформации углеродных веществ, свойственное всем исследованным разновидностям – алмазу, графиту, карби-

неподобному углероду, стеклоуглероду. Феномен заключается в том, что в условиях медленного нагревания в диапазоне 100-700 °С (в некоторых случаях до 840 °С) при атмосферном давлении углеродные вещества проявляют структурную динамичность. В процессе нагревания происходит образование термодинамически наиболее выгодных фаз и переходных состояний. Максимально интенсивно преобразование осуществляется в диапазоне 240-360 °С.

Собственно при кинетической трансформации могут осуществляться независимо или одновременно два механизма: 1) постепенное увеличение степени гибридизации атома углерода; 2) укрупнение кластеров.

Установленное явление подтверждено данными методов термогравиметрического, рентгенофазового анализов; атомно-силовой, электронной сканирующей и оптической микроскопии.

Наиболее четко данный эффект наблюдается при термических исследованиях. Анализируя термические характеристики углеродных веществ, как правило, рассматриваются температуры начала, максимума и окончания экзотермического эффекта, связанного с реакцией окисления в процессе выгорания, происходящего обычно при температурах от 500°С и выше. Тем не менее, при благоприятных термодинамических условиях в процессе нагревания в диапазоне небольших температур происходит выделение значительного количества тепла без заметных весовых потерь, которое выражается на термограммах появлением второго экзотермического рефлекса на кривых ДТА с максимумом 240-350°С (рис. 5). Установленный температурный эффект связан с образованием в углеродном веществе ковалентных связей, сопровождающихся выделением большого количества энергии.

Низкотемпературная перекристаллизация при атмосферном давлении была выявлена у углеродных веществ с различной, в том числе у веществ с наивысшей, степенью кристалличности. Среди таких веществ были графит всех генетических типов, включая графит из пород амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма, синтетические высокобарические и низкобарические метаморфические алмазы, аморфные карбиноподобные вещества, шунгит и стеклоуглерод.

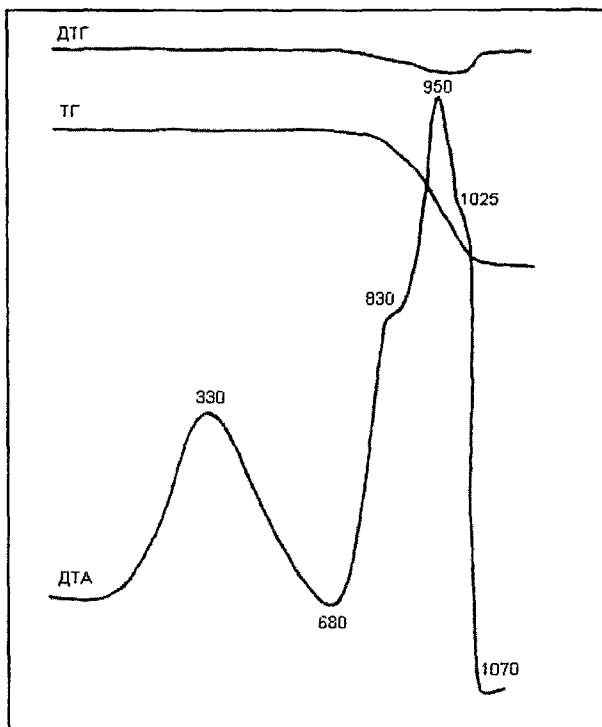


Рис.5. Данные дифференциального термогравиметрического анализа синтетических алмазов марки АЗ 80/63. Кривые: ДТГ - дифференциального гравиметрического анализа; ТГ - термогравиметрического анализа; ДТА - дифференциального термогравиметрического анализа.

В результате использования различных термодинамических режимов было установлено, что в процессе перекристаллизации, в частности, в различных графитах может происходить растяжение и сжатие структуры вдоль оси С, раскристаллизация рентгеноаморфного вещества и образование дополнительных углеродных фаз, в том числе алмаза (табл.5). Для анализа структурных изменений проведена контрольная съемка исходных и прошедших термическую обработку образцов графита рентгенофазовым методом и исследо-

вание с помощью атомно-силовой и электронной сканирующей микроскопии (рис. 6).

Кроме того, следует особо отметить, что после обработки графита возможно уменьшение его базального межплоскостного расстояния до 0,327 нм, что существенно меньше, чем у любого хорошо упорядоченного графита. Это обстоятельство весьма важно, так как с применением других методик модифицирования структуры графита эта величина не становится меньше чем $0,33569 \pm 0,00001$ нм при нагревании даже до 3600°C . Аналогичное воздействие позволяет увеличить твердость алмазов на 10-20 %.

Таблица 5

Данные рентгенофазового анализа
одного из типов прибайкальского графита

исходного		обработанного	
I, балл	d, нм	I, балл	d, нм
10	0,337	10	0,327
1	0,204	4	0,213
1	0,1233	10	0,203
1	0,1156	2ш	0,196
		5	0,1758
		5	0,1688
		6	0,1677
		8	0,1666
		8	0,1541
		3	0,1321
		3	0,1262
		10	0,1237
		3	0,1168
		4	0,1141
		5	0,1000
		2	0,1122
		10	0,1058
		4	0,09941

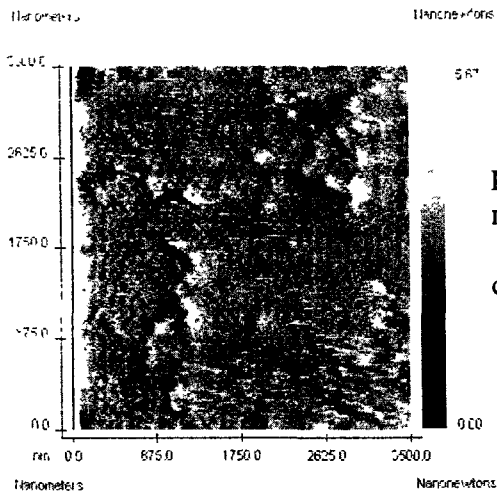


Рис.6а . Изображение свежего скола исходного графита \parallel (001) по данным атомно-силовой микроскопии.

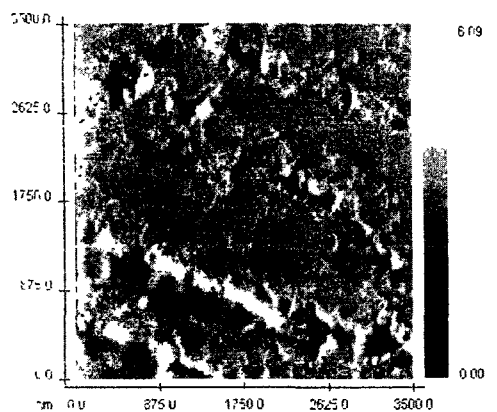


Рис.6б. Изображение свежего скола обработанного графита \parallel (001) по данным атомно-силовой микроскопии.

Установлены следующие температурные диапазоны условий кинетической трансформации углеродных веществ:

алмаз – 130 – 700 °С

графит – 150 – 840 °С

графитоподобный углерод - 100 – 690 °С

карбиноподобный углерод – 100–350 °С

стеклоуглерод – 140–530 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

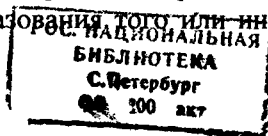
Анализ природных углеродных веществ показал, что в настоящее время многообразие природных углеродных форм определяется 15-ю из 17-ти известных модификаций углерода (кроме квазиодномерного алмаза и нанотрубок), среди которых впервые обнаруженные нами природные кубический графит и алмазоподобный углерод.

В зависимости от условий формирования природные углеродные вещества могут быть представлены как самостоятельными модификациями так и их тесными совместными композициями в виде тонкодисперсных псевдоколлоидных систем ($sp+sp^2$; sp^2+sp^3 ; $sp+sp^3$; $sp+sp^2+sp^3$) при возможном присутствии гибридов и аморфного углеродного стеклоподобного вещества. Впервые многочисленными косвенными и прямыми прецизионными методами установлено, что большинство веществ, имеющих облик графита и графитоподобного вещества, обладает сложным внутренним строением, которое выражается присутствием в веществе сразу нескольких типов углерода.

Экспериментально воспроизведенный синтез свидетельствуют о том, что образование углеродных веществ происходит в широчайшем диапазоне условий, которые по имеющимся данным были реализованы восемнадцатью способами.

Механизм формирования углеродного вещества определяется рядом факторов, среди которых наиболее важными являются: Р-Т-условия, агрегатное состояние среды кристаллизации, вид источника углерода, наличие физических полей. При этом по одному и тому же механизму образуются разные формы углерода. Смещение равновесия образования той или иной фазы определяется кинетическими условиями: динамикой Р-Т-условий, концентрацией исходных веществ, наличием катализаторов, химизмом среды. С изменением кинетических условий кристаллизации смещение фазового равновесия кристаллизации может изменяться.

По сравнению с экспериментальными в природных условиях при формировании углеродных веществ могут отличаться механизмы образования оголенных связей атома углерода и скорости конденсации вещества. Сам же результат образования того или иного типа



конденсированного углеродного вещества определяется степенью возбуждения атомов углерода и особенностями массопереноса (скорости формирования).

Обобщение данных экспериментальных исследований позволило нам установить, что термодинамические параметры образования алмазов согласно многочисленным механизмам возможны в широком интервале давлений и температур от 0,0000001 до 1000000 Бар и от 20 до 4000 °С.

Термодинамические условия образования различных углеродных фаз имеют очень близкие величины и смещение равновесия в сторону образования того или иного вида происходит в силу кинетических причин, которые в геологических условиях могут иметь локальный характер. Геологический процесс по сравнению с экспериментальными условиями протекает в течение несоизмеримо большего времени, на протяжении которого кинетические условия не могут оставаться неизменными, что приводит к смещению фазового равновесия, в том числе многократному, с образованием углеродных парагенетических ассоциаций.

Проведенные исследования позволяют пересмотреть принципы распространения углеродных модификаций в природе. В частности, распределение углерода алмазоподобного типа (sp^3 -углерода) в природных условиях имеет существенно более широкие рамки, чем это считается общепринятым в настоящее время. Проявление sp^3 -углерода в природных условиях до сих пор связывалось только с крупными алмазами. В действительности в природе sp^3 -углерод может быть обнаружен в многочисленных геологических объектах, в том числе в качестве аморфного алмазоподобного углерода в самостоятельных обособлениях, а также в виде тонкодисперсной составляющей в углеродных веществах, в том числе имеющих облик обыкновенного графита. Наши исследования позволяют также предположить существенное распространение в природе углерода карбиноподобного типа.

На основе совокупного анализа энергетических особенностей различных электронных состояний атома углерода, адекватности термодинамических условий формирования углеродных веществ и тесных пространственных взаимоотношений углеродных фаз в раз-

ных типах геологических объектов установлено существование в природе полигенных парагенетических ассоциаций углеродных фаз.

Среди немагматических алмазоносных объектов наиболее высоко алмазоносными и перспективными для промышленного использования являются относительно высокоуглеродные метаморфические объекты с проявлениями интенсивного алмазообразующего метасоматоза. При выявлении богатых углеродсодержащих объектов с наличием широко распространенной тонкодисперсной алмазной фазы, они могут быть оценены как углеродное сырье для эффективного производства синтетических алмазов, в качестве источника углерода, содержащего естественные алмазные затравки.

На основании проведенных исследований предложен комплекс геолого-минералогических критериев поисков алмазов в немагматических породах, который может позволить с высокой степенью экономичности и эффективности оценить крупные территории на потенциальность выявления промышленно ценных месторождений алмазов кумдыкольского типа.

Обнаруженное явление низкотемпературной кинетической трансформации углеродных веществ может быть положено в основу создания новых мало энергоемких технологий создания углеродных материалов с заданными физическими характеристиками и синтеза углеродных модификаций.

Список основных публикаций автора по теме диссертации:

Монографии:

1. Шумилова Т.Г. Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода.- Екатеринбург: Изд.-во УрО РАН, 2002.– 88 с.
2. Шумилова Т.Г. Минералогия скелетных алмазов из метаморфических пород. – Сыктывкар: Геопринт, 1996.– 49 с.
3. Шумилова Т.Г., Любоженко Л.Н., Букалов С.С. Углеродистое вещество пород Хараматалоуского выступа и сопредельного участка Лемвинской зоны. – Сыктывкар: Геопринт, 2000.– 56 с.

Патенты:

- 4 Шумилова Т.Г. Способ поисков алмазов некимберлитового типа.- МКИ⁵ G 01 V 9/00. Патент РФ № 2087012. Опубл. 10.08.1997. Бюл.№ 22.

5 Шумилова Т.Г., Янулова Л.А. Способ улучшения качества алмазов. Патент РФ № 2080289 МКИ5 С 01 В 31/06. Оpubл. 27.05.1997. Бюл.№ 15.

Научные статьи и другие публикации:

6 Шумилова Т.Г. Микро- и наноструктуры микроиндивидов алмазов из метаморфических пород // В кн.: Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Отв. ред. Н.П.Юшкин, В.И.Ракин. Сыктывкар: Геопринт, 1999. - 216 с. 52-57.

7 Шумилова Т.Г., Модянова Г.Н., Янулова Л.А. и др. Низкотемпературная перекристаллизация графита при атмосферном давлении / Ультрадисперсное состояние минерального вещества.– Сыктывкар: Геопринт, 2000.– С. 79-84.

8 Кудрявцев Ю.П., Шумилова Т.Г., Янулова Л.А. и др. Трансформация карбина при атмосферном давлении // ДАН, 2001, Т.376, № 2.– С.241-243.

9. Шумилова Т.Г. Карбиноподобный углерод и его псевдоморфозы в зоне эклогитизации (Шумихинский комплекс, Средний Урал) // ДАН, 2002, Т.383, № 2.– С.

10. Шумилова Т.Г. Критерии алмазоносности кумдыкольского типа // Мат. междунар. научно-практической конференции: Прогнозирование и поиски коренных алмазных месторождений. Симферополь-Судак, 1999.– 163-165.

11. Шумилова Т.Г. Нитевидные формы природных алмазов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, Геопринт, 1998, С.1-2.

12. Шумилова Т.Г. Проблема минералогии углерода на рубеже веков // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН Сыктывкар, 2000, № 9.– С.14-15.

13. Шумилова Т.Г. Термодинамические условия образования алмазов Мат. Всерос.сов.: Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона Сыктывкар, 2001.– С.200-201.

14.Шумилова Т.Г. Технологические аспекты исследований метаморфических алмазов // Сыктывкарский минералогический сборник № 26, Сыктывкар: Геопринт, 1997.– С.138-142.

15. Шумилова Т.Г. Углеродные парагенезы // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН Сыктывкар, 2002, № 10.- С. 6-9.

16. Шумилова Т.Г., Каблис Г.Н., Пушкарев Е.В. Типоморфные особенности графитовой минерализации возможных альтернативных высокобарических источников алмазов: Кубический графит // ДАН, 2002, Т.387, № 1.– С.98-101.

17. Шумилова Т.Г., Каблис Г.Н., Пушкарев Е.В., Лялина Л.М. Минералогические особенности графитовой минерализации возможных альтернативных источников алмазов Мат. Всерос.сов.: Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона Сыктывкар, 2001.– С.211-212.

18. Шумилова Т.Г., Кудрявцев Ю.П., Янулова Л.А., Голубев Е.А. Получение алмазного композитного материала в условиях атмосферного давления // Экономика, технология и экология мин. сырья на европейском Северо-Востоке, Сыктывкар: Ротапринт, 2000, № 1.– С.74-78.

19. Шумилова Т.Г., Кудрявцев Ю.П., Янулова Л.А. и др. Кристаллизация карбина Мат. межд.семинара: Минералогия и жизнь: биоминеральные гоммологи. Сыктывкар: Геопринт, 2000.– С. 52-53

20. Шумилова Т.Г. Любоженко Л.Н. Муассанит алмазной ассоциации в углеродсодержащих породах Неркаюского блока (Приполярный Урал) // Петрография на рубеже XXI века. Итоги и перспективы. Мат. Второго Всерос. Петр. Сов. Сыктывкар, 2000, Т.IV.– С.227

21. Шумилова Т.Г., Лютоев В.П., Янулова Л.А. Высокоплотный графит - критерий вероятной алмазоносности пород // Вестник Института геологии, Сыктывкар, Геопринт, 2001, № 4.– С. 5-6.

22. Шумилова Т.Г., Митяков С.Н. Находка алмаза в Западном Притиманье // Вестник Института геологии Сыктывкар, Геопринт, 2001, №4.– С.8-9.

23. Шумилова Т.Г., Михалицын Л.А., Букалов С.С., Лейтес Л.А. Исследование упорядоченности скелетных алмазов Кумдыкольского месторождения методами комбинационного рассеяния и люминесценции // ДАН, 2001, Т.378, № 3.– С. 390-393.

24. Шумилова Т.Г., Михалицын Л.А., Лукин В.Г. Типоморфные особенности графита из алмазосодержащих и вмещающих метаморфических пород // Металлогения и геодинамика Урала: Тез. докл. III

Всеуральского металлогенического совещания Екатеринбург: УГ-ГА, 2000.– С.177-180.

25. Шумилова Т.Г., Михалицын Л.А., Лукин В.Г. Природа пигментных пятен скелетных алмазов кумдыкольского типа // Геология и геоэкология Фенноскандии, северо-запада и центра России: Мат.ХI мол.научн.конф. Петрозаводск, 2000.– С. 153-156.

26. Шумилова Т.Г., Модянова Г.Н. Предпосылки и признаки молекулярно-кристаллического строения углеродных веществ // Сыктывкарский мин.сб., 2001, N 31 (Вып. 109).– С.36-45.

27. Шумилова Т.Г., Шанина С.Н., Любоженко Л.Н. Роль газов в процессе формирования углеродистого вещества пород черносланцевого типа в связи с их возможной алмазоносностью // ДАН, 2001, Т.377, № 6.– С. 821-823.

28. Kudryavtsev Yu.P., Shumilova T.G., Yanulova L.A. et. al. Carbyne transformation at atmospheric pressure // Doklady Earth Sciences, 2001, V.376, N 1.– P.84.

29. Shumilova T.G. Allotropic modifications of carbon // 31st International geological congress. Mat. Congr. Brazil, 6-17 Aug.2000, on CD.

30. Shumilova T.G. Carbynoid Carbon and Its Pseudomorphs after Diamond in the Eclogitization Zone (Shumikha Complex, Central Urals) // Doklady Earth Sciences, 2002, V.383, ' 2.– P. 222

31. Shumilova T.G. Conditions and mechanisms of diamond crystallization. Basic view // 18th General Meeting of the International Mineralogical Association. Mat.Conf., Edinburg, Scotland, 2002.– P.113.

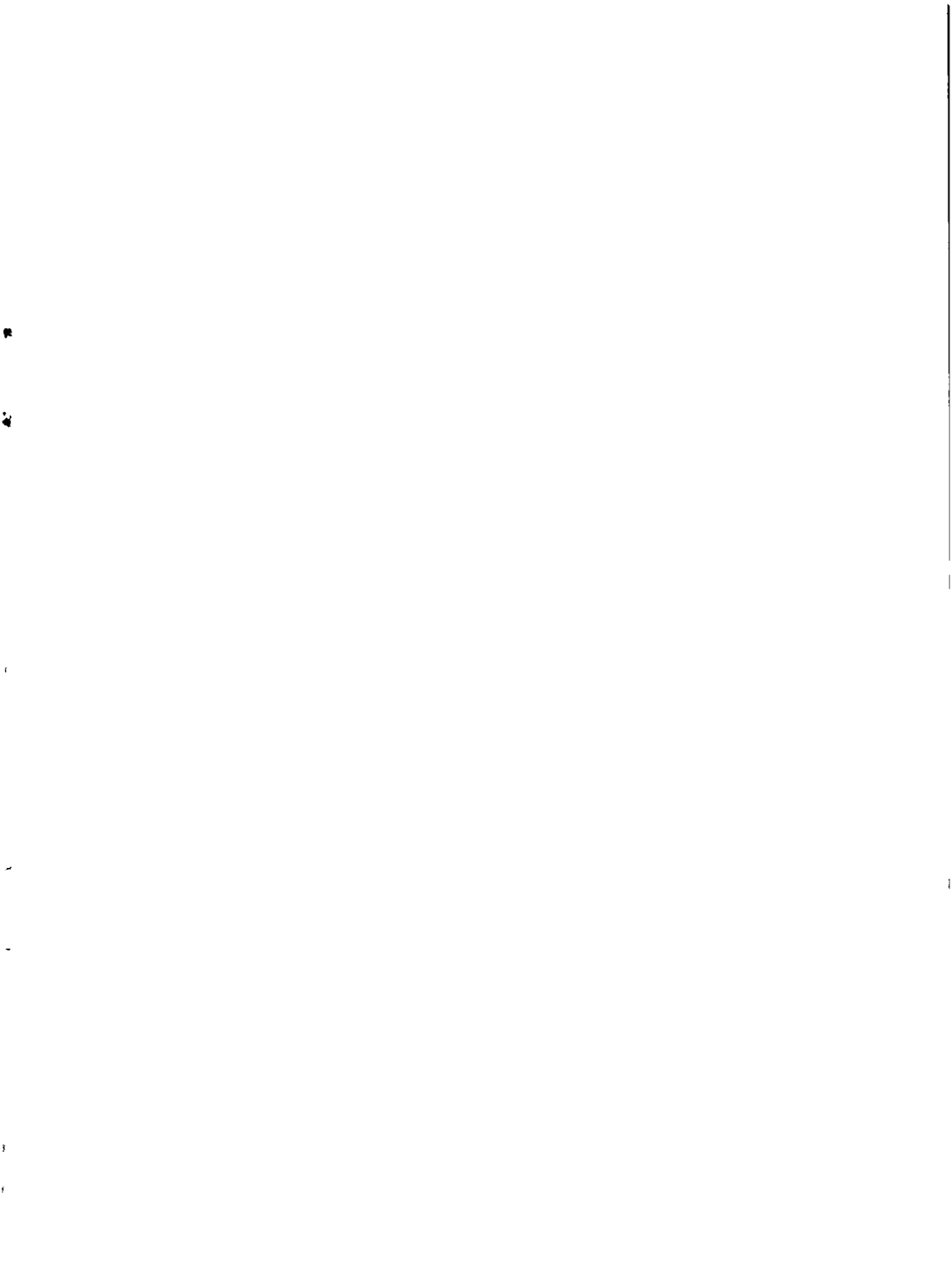
32. Shumilova T.G. , Kablis G.N., Pushkarev E.V. Typomorphic features of graphite mineralization of probable alternative high-pressure sources of diamond: Cubic graphite // Doklady Earth Sciences 2002, V.387, ' 8.– P.958.

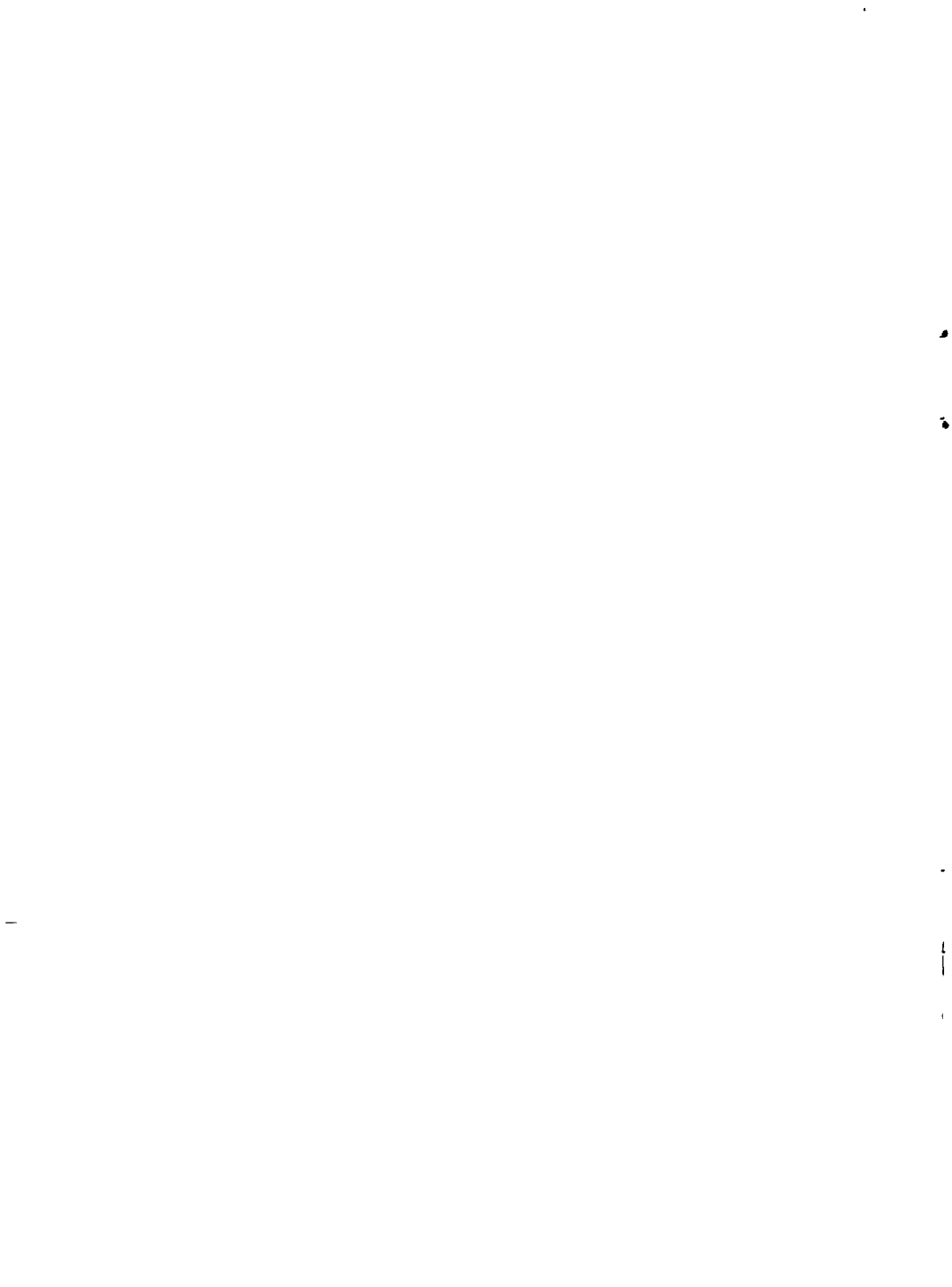
33. Shumilova T.G., Kudriavtsev Yu.P. New mechanism of diamond crystallization // EUG-XI Journal of Conference Abstracts Strasburg, France, 2001, V.6.– P.492.

34. Shumilova T.G., Mikhailitsyn L.A., Bukalov S.S., Leites L.A. Investigation of the ordering of skeletal diamonds from the Kumdykol deposit by Raman spectroscopy and luminescence technique // Doklady Earth Sciences, 2001, V.378, N 4.– P.483.

35. Shumilova T.G.,Shanina S.N, Lubozhenko L.N. Role of gases in the formation of carbonaceous substance and possible diamond potential of black shale-type // Doklady Earth Sciences 2001, V. 377A, N 3.- P.382.

РИЦ СПГГИ. 12.09.2003. 3.429 Т.100 экз.
199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2





•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

15217

2003-A
15217