

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

WPŁYW PREKURSORA ORGANICZ- NEGO NA OBNIŻENIE CIŚNIEŃ ZARODKOWANIA I WZROSTU KRYSTAŁÓW DIAMENTU

1989

Zeszyt 28

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

Alicja NIEDBALSKA

**WPŁYW PREKURSORA ORGANICZNEGO
NA OBNIŻENIE CIŚNIEŃ
ZARODKOWANIA I WZROSTU
KRYSTAŁÓW DIAMENTU**

Wydawnictwa Przemysłowe WEMA

<http://rcin.org.pl>

Redaktor naczelny **PRAC ITME**: doc. dr hab. inż. Wiesław **MARCINIAK**
Redaktor działowy zeszytu: prof. dr hab. Andrzej **SZYMAŃSKI**
Sekretarz redakcji: dr inż. Łukasz **KACZYŃSKI**

Adres redakcji:

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

PL ISSN 0209-0066

Od redakcji:

Niniejsze opracowanie jest obszernym skrótem pracy doktorskiej pod tytułem „Nowa koncepcja zarodkowania i wzrostu kryształów diamentu w skorupie ziemskiej oraz jej geochemiczne i eksperymentalne uzasadnienie”, której obrona odbyła się w listopadzie 1988 roku na Wydziale Geologiczno-Poszukiwawczym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Od autora:

Panu prof. dr hab. Andrzejowi SZYMAŃSKIEMU, promotorowi mojej rozprawy doktorskiej, składam serdeczne podziękowania za merytoryczną opiekę w trakcie realizacji badań naukowych, udostępnienie zgromadzonej literatury przedmiotu z prywatnego zbioru oraz za poświęcenie czasu na liczne dyskusje, które umożliwiły mi szersze spojrzenie na całość zagadnienia oraz wyzwoliły zapał do pracy i wiarę w jej ukończenie.

Dziękuję również Panom Doc. dr hab. F. ROZPŁOCHOWI z Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu i Prof. dr hab. inż. S. WADASOWI z ITME za zainteresowanie tematem i cenne konsultacje.

Za umożliwienie wykonania próbných eksperymentów, dużą życzliwość i pomoc techniczną, serdecznie dziękuję DYREKCJI FILII CNPME w OŚIECZANACH oraz PRACOWNIKOM WYDZIAŁU DIAMENTÓW.

Alicja NIEDBALSKA - "Wpływ prekursora organicznego na obniżenie ciśnień zarodkowania i wzrostu kryształów diamentu"

W pracy przedstawiono nową koncepcję zarodkowania i wzrostu kryształów diamentu w skorupie ziemskiej wspartą danymi literaturowymi oraz wynikami badań własnych. Prekursorem dla zarodkowania diamentu może być częściowo zwęglona substancja pochodzenia organicznego zawierająca w swej strukturze wiązania typu sp^3 oraz wolne rodniki. Niezbędne ciśnienia dla zarodkowania struktury diamentowej obniżają się w takim przypadku do poziomu < 4 GPa.

W badaniach eksperymentalnych przeprowadzonych na prasach wysokociśnieniowych służących do produkcji diamentu zastosowano, jako źródło węgla, w miejsce grafitu węgiel szklisty. Otrzymane kryształy diamentu w warunkach $P \text{ ok. } 3,8$ GPa potwierdzają założoną hipotezę oraz wskazują nowy kierunek w technologii syntezy diamentu zmierzający do obniżenia ciśnień.

Alicja NIEDBALSKA - "The Influence of Organic Precursor on the Decrease of the Pressure Range of the Nucleation and Growth of Diamond Crystals".

The new concept of the nucleation and growth of diamond crystals in the earth crust supported with the literature dates as well as with the own research results is presented. The precursor for the diamond nucleation may be the carbonized substance of the organic origin having in its structure the sp^3 type bond and free radicals. In that case, the pressure necessary for the diamond structure nucleation is lowered to the level less than 4 GPa.

In the experiments, the glassy carbon instead of graphite was used as the carbon source. The diamond crystals obtained under 3,8 GPa pressure confirm the assumed hypothesis and indicate the new direction in the diamond synthesis technology leading to the pressure reduction.

A. НЕДБАЛЬСКА - "Влияние органического источника на снижение давления кристаллизации алмаза"

В работе представлена новая концепция кристаллизации алмазов в земной коре, которая опирается на литературу и результаты собственных исследований.

Источником нуклеации и роста алмаза может быть обугленное органическое вещество, содержащее в своей структуре связи sp^3 и свободные радикалы. Давления необходимые для нуклеации алмазной структуры снижаются, в этом случае, к уровню < 4 GPa.

В исследованиях, проведенных в прессах высокого давления применяется в место графита (условия промышленного синтеза алмаза) стеклоуглерод, как источник углерода.

Полученные кристаллы алмаза в условиях $P \sim 3,8$ GPa подтверждают заранее предположенную концепцию и указывают на новое направление в технологии синтеза алмаза, которое направляется к снижению давления.

1. WPROWADZENIE

Rozwój syntezy mineralnej czyli laboratoryjnego wytwarzania minerałów znajdujących w środowisku naturalnym, zapoczątkowany na przełomie XIX i XX wieku przez Verneuil'a udaną syntezą dużych kryształów korundu, był zawsze uwarunkowany wiedzą genetyczną próbującą odtworzyć warunki wzrostu w przyrodzie. Niedostatek wiedzy genetycznej lub jednostronność założeń teoretycznych utrudniały, w niektórych przypadkach, powodzenie procesów laboratoryjnych. Takim przykładem jest synteza diamentu.

Opanowanie technicznych możliwości uzyskania wysokich temperatur w połączeniu z rozwiązaniami konstrukcyjnymi Bridgmana, tj. zwiększania ciśnień przez stopniowanie powierzchni tłoków oraz teoretycznymi - geogenetycznymi - poglądami na warunki powstawania diamentów w głębszych strefach skorupy ziemskiej, zachęciły przemysł do rozwiązania problemu syntezy diamentów na skalę przemysłową. Założono przy tym, że materiałem wyjściowym do udanego procesu powinien być grafit, jako niżej uporządkowana strukturalnie odmiana polimorficzna węgla krystalicznego, a temperatura wyższa od 1500 K i ciśnienia rzędu 6-7 GPa. Takie warunki ciśnieniowo-termiczne panują bowiem w Ziemi na głębokościach powyżej 100 km i z takimi strefami wiązano powstawanie diamentów ze stopionej magmy.

Ogólnikowe sformułowania dotyczące powstania diamentów w przyrodzie i brak danych do ich weryfikacji doprowadziły do zaniedbania fizykochemicznej analizy procesu i możliwości istnienia naturalnych warunków katalitycznych ułatwiających, w szczególnych przypadkach, krystalizację diamentu. Przyjęto model działania technicznego - stworzenia konstrukcji kamer ciśnieniowych wymuszających krystalizację diamentu z przesyconego roztworzonym węglem metalu-katalizatora.

Prezentowana praca stanowi próbę wyjaśnienia warunków krystalizacji diamentu w środowisku naturalnym, co pozwoli zweryfikować i unowocześnić ogólnie przyjęty model przemysłowego otrzymywania diamentu metodą jego statycznej syntezy. Rozważania teoretyczne prowadzone w tym zakresie na podstawie rozległej literatury wskazywały, że źródło węgla dla tworzących się zarodków diamentowych mogą stanowić substancje węglowe pochodzenia organicznego, które, w sprzyjających warunkach środowiskowych, stają się ośrodkami krystalizacji diamentu. Przyjęte założenie zostało potwierdzone pozytywnymi wynikami próbnych syntez kryształów diamentu na odpowiednio przygotowanym materiale węglowym pochodzenia organicznego.

2. PRZEGLĄD I KRYTYCZNA OCENA POGLĄDÓW NA POWSTANIE DIAMENTÓW W SKORUPIE ZIEMSKIEJ

Diament naturalny występuje w złożach pierwotnych i wtórnych. Wcześniej poznane i znacznie powszechniejsze są wtórne złoża okrucho-

we pochodzenia rzeczno-morskiego (Indie, Brazylia, Południowa Afryka, Zair, Borneo i inne). One też mają największe znaczenie gospodarcze. Złóża pierwotne są nieliczne a ich eksploatacja, nieraz ze znacznych głębokości, jest trudna i kosztowna. Przeciętna zawartość diamentów w skale macierzystej jest stosunkowo niewielka i średnio wynosi około 0,2 kr diamentów na jedną tonę kimberlitu. Wśród złóż pierwotnych wyróżnia się dwa główne typy: typ kimberlitowy (Południowa Afryka, Jakucja) oraz perydotytowy (Sajan, Kolumbia Bryt., Kanada). W ostatnich latach, na skutek rozwoju badań poszukiwawczych, stwierdzono również obecność diamentu w niekimberlitowych skałach ultrazasadowych, zasadowych i alkaliczno-bazaltowych oraz meteorytach [16, 82, 127].

Dla celów poznawczych istotne znaczenie mają diamenty pochodzące z meteorytów. Spotyka się je tam niezmiernie rzadko, głównie w typach piroksenowo-oliwinowych wzbogaconych w żelazo (meteoryty ultrazasadowe). Meteoryty tego typu składają się z krzemianów (oliwin, piroksen), pomiędzy którymi występuje metaliczna faza niklowo-żelazowa z rozproszonymi diamentami. Przyjmuje się, że meteoryty te są analogami diamentowych skał głębinowych Ziemi [16].

W literaturze spotyka się najwięcej danych o wystąpieniach diamentów w kimberlitach. Diamenty pochodzące z innych skał są jeszcze słabo poznane [23, 24, 82].

Zgodnie z definicją Dawsona [24] "kimberlit jest to skała subwulkaniczna składająca się w różnych proporcjach z minerałów pochodzących z fragmentów górnego płaszcza Ziemi oraz z minerałów pochodzących z krystalizacji ultrazasadowej magmy, które są scementowane produktami późniejszej krystalizacji". Definicja ta jest bardzo ogólna i nie określa skomplikowanego charakteru samej skały kimberlitowej. Kimberlity, w porównaniu z innymi skałami pochodzenia wulkanicznego, stanowią trudny materiał badawczy: niejednorodność składu, brak jednej równowagowej paragenezy mineralnej oraz rozciągnięty w czasie i przestrzeni proces krystalizacji (początek krystalizacji zachodził w głębi Ziemi tzw. stadium protomagmowe a zakończenie w powierzchniowych warunkach kominowych) [75]. Dodatkowe utrudnienia interpretacyjne stanowią efekty wtórnych procesów metasomatycznych. Zalicza się do nich serpentynizację i karbonatyzację, które wywołały znaczny wpływ na ostateczny skład chemiczny kimberlitu oraz istniejące paragenezy mineralne. W rezultacie kimberlit określamy jako węglanowo-serpentynitową skałę ze znaczną ilością oliwinu, flogopitu, apatytu, magnetytu i in. Praktycznie we wszystkich kimberlitach obecne są takie minerały akcesoryczne jak pikroilmenit i granat, rzadziej spinel chromowy, enstatyt, diopsyd chromowy, diament, cyrkon [24, 75].

Minerały wtórne, będące wynikiem intensywnej przemiany pod wpływem hydrotermalno-metasomatycznych procesów, są bardziej rozpowszechnione w kimberlicie niż pierwotne. Wśród nich podstawową rolę odgrywa kalcyt i serpentyn, podrzędną dolomit, magnetyt, chloryt i siarczki. Kimberlity, które nie przeszły przemian pod wpływem wtórnych procesów są spotykane rzadko. Niezserpentyzowana skała kimberlitowa w 50% zbudowana jest z oliwinu. Oliwin, będąc podstawowym minerałem skałotwórczym, tworzy porfirowe wtrącenia i wchodzi w skład podstawowej masy tła skalnego kimberlitu. Ponadto stanowi on najbardziej rozpowszechniony minerał tworzący wtrącenia w innych protominerałach - pikroilmenicie, granacie, diamencie, cyrkonie. Stwierdzono, że w odmianach porfirowych kimberlitów występuje on częściej niż w brekcjach oraz, że ilość relikowego oliwinu wzrasta wraz z głębokością i ku centrum masywu, a maleje ku obrzeżom.

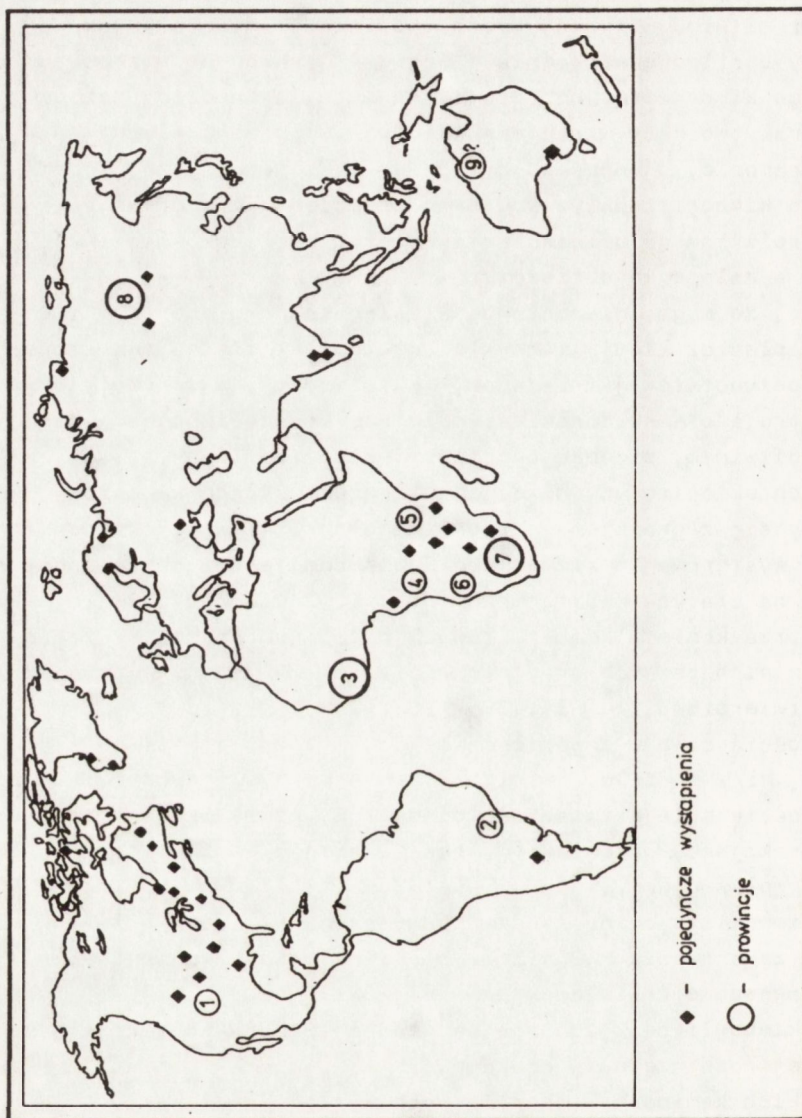
Przyjmuje się, że magma diamentonośna zalegała na głębokości 150 - 200 km (górną płaszcz Ziemi) i zwykle rozczepiała się na dwa stopy: ultrazasadowy (perydotytowy) i zasadowy (eklogitowy). W perydotytowym składzie koncentrują się składniki stymulujące krystalizację diamentu równocześnie z oliwinem, piropem chromowym, chromitem, enstatytem, natomiast w magmach eklogitowych bardziej utlenione składniki gazów, a diament tworzy się z granatem (pirop-almandyn) i klinopiroksenem (omfacyt) [94]. Występowanie kimberlitów związane jest z działalnością wulkaniczną na starych platformach (rys. 1) [24, 75, 94, 97].

Poznanie wnętrza kominów kimberlitowych pozwoliło na stwierdzenie dla niektórych z nich pewnych prawidłowości w budowie pionowej (rys. 2). Między innymi stwierdzono, że [24, 75, 118]:

- wraz z głębokością maleje zawartość Ni, Co, Cr oraz zmniejsza się stosunek Cr/V, Ni/V i Ni/Co, rośnie zaś zawartość sumaryczna Fe, Ti, P,
- wraz z głębokością maleje zawartość diamentów, które najczęściej występują w brekcjach, natomiast wysoka zawartość Fe i Ti ma, na ich obecność, wpływ ujemny,
- główna masa kimberlitu odznacza się podwyższoną ilością Fe i Ti, bardzo wysoką zawartością P_2O_5 , Zr, Nb, V, natomiast końcowe fazy są bardziej magnezowe i niklowe,
- dolne partie kimberlitów zbudowane są głównie z masy porfirowatej, natomiast wyżej rozwinięte są brekcje,
- nie we wszystkich kominach kimberlitowych występują diamenty.

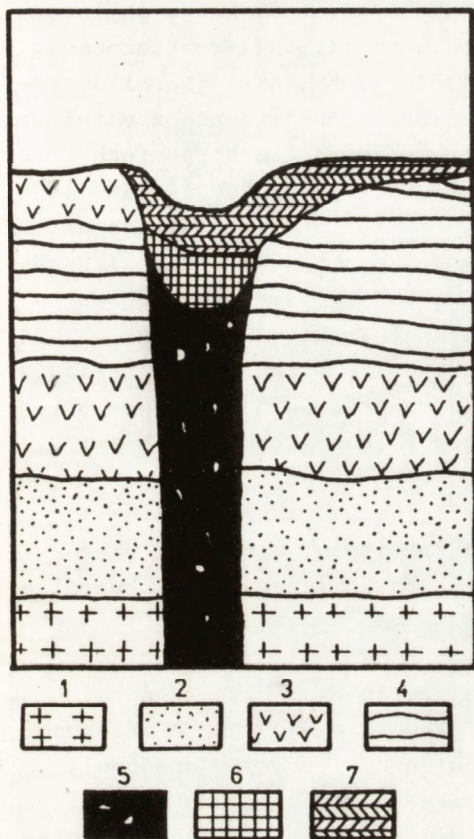
Geneza diamentów w skorupie ziemskiej nie została do końca jednoznacznie określona i uważana jest za jeden z najbardziej dyskusyjnych problemów w geologii.

Po odkryciu w 1871 roku w Południowej Afryce diamentonośnych skał magmowych - kimberlitów - na przełomie XIX i XX wieku było wysuniętych wiele hipotez o powstaniu diamentów. Wszystkie te hipotezy są zebrane w monografii Williamsa "The Genesis of the Diamond" i omówio-



Rys. 1. Mapa rozmieszczenia kominów: kimberlitowych na świecie [24].
 Oznaczone prowincje: 1 - Nawaio-Hopi Province, 2 - Brazylia,
 3 - Zach. Afryka, 4 - Angola, 5 - Tanzania, 6 - Namibia,
 7 - Połudn. Afryka, 8 - Jakucja, 9 - Pn.-Zach. Australia
 (jeszcze nie rozpoznana)

ne w szeregu pracach poświęconych diamentom naturalnym [24, 118, 149, 150, 158, 171, 180, 183]. Williams usystematyzował różne teorie i wydzielił trzy zasadnicze ich grupy:



Rys. 2. Schematyczny przekrój przez komin kimberlitowy w Południowej Afryce [53]
 1 - skała oliwinowa, 2 - kwarcyty, 3 - diabazy, 4 - łupki, 5 - diamentonosne kimberlity z okruciami skał otaczających, 6 - niebieska ziemia, 7 - żółta ziemia

A. Teorie, według których diamenty wykryształizowały się ze stopu magmowego w górnych partiach skorupy ziemskiej, w czasie stygnięcia kimberlitu.

Przypuszczano, że źródłem węgla były skały węglanowe [87, 140]. Teorie te z czasem utraciły swe znaczenie, ponieważ nie stwierdzono bezpośredniego związku między obecnością skał węglanowych w kimberlitach a występowaniem diamentu. Niedawno wysunięto hipotezę o powstawaniu diamentów za sprawą organicznych węglowodorów dostających się do magmy z wchłoniętych skał osadowych [180-183].

B. Teorie, według których diamenty stanowią pierwotny składnik leżących głęboko skał eklogitowych bądź perydotytowych budujących górny płaszcz Ziemi, które zostały stopione przez podnoszącą się z dołu magmę kimberlitową. Diamenty, jako minerały bardzo odporne pod względem chemicznym, unosiły się wraz ze stopem magmowym stanowiącym tylko medium do ich transportu ku powierzchni Ziemi. Fakt występowania diamen-

tów w kominach kimberlitowych tłumaczony jest tym, że tylko magma kimberlitowa pochodzi z wystarczająco głębokich obszarów Ziemi aby porwać diamenty z jej górnego płaszczu [9, 21, 76, 137, 138, 187].

C. Teorie, według których diamenty krystalizowały z ultrazasadowej magmy na bardzo dużych głębokościach jeszcze przed erupcją a także w czasie podnoszenia się magmy ku powierzchni Ziemi. Według zwolenników tej teorii, ksenolity eklogitowe i perydotytowe zawierające niekiedy diamenty są przykładem homogenicznych wtrąceń

pochodzących z plutonicznej fazy krystalizacji magmy kimberlitowej [6, 22, 24, 32, 37, 40, 54, 58, 80, 81, 86, 90, 105, 110, 117, 118, 150, 172, 177, 196].

Większość zwolenników zyskała trzecia teoria. Jednakże w poglądach reprezentowanych przez poszczególnych autorów istnieją rozbieżności. Prawie wszyscy są zgodni, że źródłem węgla jest węgiel juwenilny zawarty w magmie. Diamenty krystalizują wówczas równocześnie z oliwinem, piroksenem i innymi minerałami, które są znajdowane w diamentach w formie syngenetycznych wtrąceń oraz, że do krystalizacji diamentu potrzebne są wysokie, powyżej 6 GPa, ciśnienia. Różnice dotyczą głównie miejsca krystalizacji diamentów. Jedni uważają, że krystalizacja zaczyna się na dużej głębokości i trwa do pewnego momentu podczas podnoszenia się stopu ku powierzchni Ziemi [22, 24, 40, 90, 117, 118, 149, 150, 177, 196]. Inni doszli do wniosku, że diamenty krystalizują tylko w pośrednich ogniskach lub w tzw. "kamerach wybuchu" tworzących się na granicy fundamentu platformy i jej osadowej pokrywy [86, 172-174]. Według tych autorów, przeciskaniu się magmy w takich warunkach towarzyszą bardzo wysokie ciśnienia. Oprócz miejsca krystalizacji, różnice w poglądach dotyczą porządku krystalizacji minerałów oraz przyczyn tworzenia się superwysokich ciśnień koniecznych do krystalizacji diamentu.

Interesującą teorię propagują Wasiliew, Kowalskij i Czerskij [180-183]. Przypuszczają oni, że krystalizacja diamentu zachodzi w lokalnych ogniskach magmowych w tzw. "kamerach wybuchu" tworzących się w obszarze granicznym fundamentu platformy i pokrywy osadowej, gdzie wdziera się ultrazasadowa magma. Źródło węgla ma charakter mieszany i w swojej większej masie jest produktem rozłożenia węglowodorów organicznego pochodzenia (bituminy, ropa naftowa, gazowe węglowodory) związanych ze skałami osadowymi. Uczenci ci uważają, że pod wpływem stopu magmowego substancje te przebudowują się tworząc acetylen oraz w wielu przypadkach rozczepiają się na wodór i wolny węgiel gazowy. W czasie takiego procesu tworzą się mieszanki wybuchowe, które wybuchając stwarzają warunki termodynamiczne odpowiednie dla przejścia swobodnego węgla w diament. Przy powtórnym wybuchu zachodzi kruszenie diamentów, a w przerwach między wybuchami - ich częściowe a nawet pełne roztworzenie. Wielokrotne powtarzanie się wybuchów prowadzi do tworzenia nowych diamentów oraz do powstania kryształów złożonych, których jądra stanowią ocalałe kryształy lub ich odłamki. Do wzrostu kryształów diamentu, zdaniem autorów, przyczynia się występujący z nimi w paragenezie, moissanit [SiC], który tworzy się w wyniku oddziaływania magmy i wtrąconych skał. Koniecznym warunkiem wzrostu diamentu jest przesylenie środowiska, w wyniku rozkładu acetyleny, metanu i innych gazowych związków węglowych, swobodnym węglem w postaci gazowej.

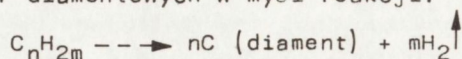
Hipoteza ta jest o tyle interesująca, że wskazuje na inne niż juwenilne, źródło węgla dla tworzących się diamentów. Jednakże ma wady. Po pierwsze, nie jest jasno sprecyzowana lokalizacja wybuchów gazów. Jeśli reakcje zachodzą w magmie wówczas gazy będą znajdować się w stanie rozproszonym i do wybuchu nie dojdzie. Wybuch gazu może nastąpić tylko w pewnych, krytycznych objętościach. Zatem trudno sobie wyobrazić w takich warunkach wolny węgiel, tym bardziej w stanie gazowym (temperatura powyżej 4273 K), gdyż atomy węgla wykazują bardzo wysoką zdolność do asocjacji. Po drugie, moissanit faktycznie był znajdowany w kimberlitach [95], ale jego wspomagający wpływ na wzrost kryształów diamentu jest bardzo dyskusyjny. Nie znaleziono go jako syngenetyczne wtrącenie w diamencie [118] a jedynie jako mikroskopowe wtrącenie w otoczkach diamentów IV grupy [141]. Seal [141] twierdzi, że moissanit nie dodatnio, a wręcz ujemnie wpływa na rozrost kryształu, gdyż po wydzieleniu moissanitu diament przestaje rosnąć ponieważ atomy węgla pobierane są nie na tworzenie struktury diamentowej, ale na wiązanie z krzemem. Po trzecie, diamenty, które powstały w czasie wybuchu, a więc w krótkotrwałym procesie, muszą posiadać kryształy niewielkich rozmiarów, co ma potwierdzenie eksperymentalne [88]. W przyrodzie natomiast spotyka się diamenty bardzo różnych rozmiarów i często idealnie wykształcone.

Przedstawione poglądy na genezę diamentu w skorupie ziemskiej oraz źródło węgla, zakładają konieczność istnienia ciśnień większych od 6 GPa i temperatur wyższych od 1773 K. Autorka, w oparciu o przeprowadzoną dyskusję na temat powstawania diamentów w przyrodzie jak również pewne sugestie wynikające z badań eksperymentalnych w zakresie syntezy diamentu przeprowadzone w ramach prac ITME, jest zdania, że związki organiczne rozproszone w skorupie ziemskiej mogły być prekursorem dla zarodkowania krystalicznej struktury diamentu. W takim przypadku nie są konieczne aż tak wysokie ciśnienia. Koncepcję powstawania zarodków krystalizacji diamentu autorka formułuje następująco:

Nagromadzone lub rozproszone w skałach substancje organiczne, na skutek przemian diagenetycznych, katagenetycznych i metamorficznych, prowadzą zazwyczaj do powstania węglowodorów. Migrujące w głębokich obszarach skorupy ziemskiej węglowodory często ulegają kondensacji ciśnieniowej czego następstwem jest ich późniejsza polimeryzacja polegająca na powiązaniu w przestrzennie ułożone łańcuchy utrzymujące pod ciśnieniem stan zbliżony do stałego. Dalszy rozkład takich polikondensatów lub półstałych produktów związany z ulatnianiem się wodoru, przy jednoczesnym zwiększeniu zawartości pierwiastka C w pozostałości, może być przyspieszany przez tworzenie się wolnych rodników w wyniku promieniowania kosmicznego i pierwiastków promieniotwórczych, bądź

przez indukowanie rodników przez inne molekuly lub pierwiastki jak np. znane katalizatory zelczo, kobalt, nikiel i inne, bądź wreszcie przez przeniesienie elektronu spowodowane ruchami skorupy ziemskiej, reakcjami chemicznymi itp.

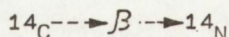
Przeniesienie częściowo lub całkowicie zwęglonych polikondensatów łącznie z niosącą je masą skalną w pobliże stopionej magmy lub wtargnięcie magmy w skały zawierające przetworzoną substancję organiczną, powoduje dostarczenie energii niezbędnej aby zaistniały w układzie warunki termodynamiczne sprzyjające zarodkowaniu struktur diamentowych w myśl reakcji:



Po okresie zarodkowania, właściwy rozrost kryształów diamentu może następować na drodze epitaksji z fazy ciekłej lub gazowej w końcowym etapie intruzji magmowej. Jest ona przesycona parami i gazami bogatymi w węgiel pochodzenia magmowego i organicznego.

Argumentami uzasadniającymi wysuniętą koncepcję, opartymi na literaturze są:

- Występowanie diamentów w górnych partiach kimberlitów, rozbieżności w składzie izotopowym węgla oraz brak diamentów w niektórych intruzjach kimberlitowych. W górnych partiach kimberlitów istniały dużo niższe ciśnienia, w których, według dotychczasowych hipotez, diament nie mógł powstać. Należy jednak przyjąć, że dużo mniej energii potrzeba na przebudowę struktury organicznej zawierającej wolne rodniki - najlepsze katalizatory wszelkich reakcji - niż na zerwanie już istniejącej struktury nieorganicznej i jej przebudowę w inną (np. grafit \longrightarrow diament). Ponieważ proces tworzenia diamentów z węglowodorów byłby spowolniany przez obniżenie energii o 436 KJ na każdy mol ułatwiających się cząsteczek H_2 , sugeruje to znacznie niższe ciśnienia i temperatury potrzebne do powstawania diamentu. Zatem diament nie musiał powstawać na głębokości powyżej 100 km, jak do tej pory przyjęte jest w geologii i jak zakładano projektując procesy jego syntezy w latach pięćdziesiątych.
- Badania domieszek w diamentach naturalnych wskazują na obecność m.in. metanu, bituminów, azotu [24, 118], a zatem związki organiczne musiały dotrzeć do magmy kimberlitowej przed krystalizacją diamentu. Pochodzenie części azotu można wyjaśnić również powolnym przechodzeniem radiowęgla ^{14}C do ^{14}N w wyniku degradacji izotopowej w myśl reakcji:



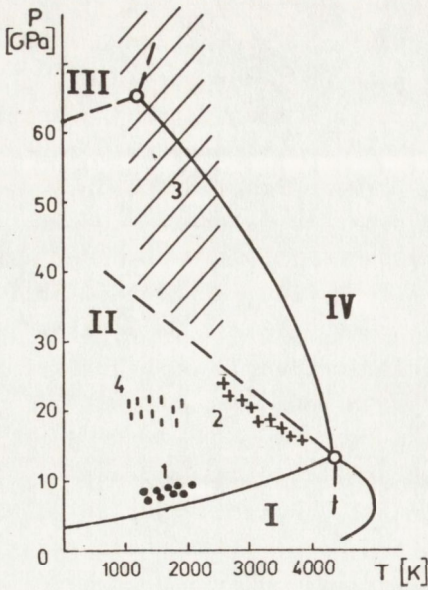
- Znalezione w skorupie ziemskiej diamentu powstałego w warunkach metamorfizmu kontaktowego przy ciśnieniach rzędu 3-4,5 GPa w środowisku wzbogaconym w węglowodory [153]. Badania tego niskociśnieniowego naturalnego diamentu potwierdzają wcześniejsze doniesienia

- Walenczaka [178, 179] o istnieniu śladów pierwotnej substancji węglowej pochodzenia organicznego w strukturach krystalicznych. Dowodzi to również istnienia w strefach magmowych i metamorficznych substancji węglowych organicznego pochodzenia w rozproszonej postaci.
- Struktura sieci diamentowej jest zbieżna ze strukturą alifatycznych związków organicznych (np. CH_4 , C_2H_6 ...). Odległości atomowe C-C różnią się w molekułach organicznych od diamentu zaledwie o około 0,5%, a energia wiązań C-C o 1-3% [7, 8].
 - Rozkład takich polikondensatów lub półstałych (pod ciśnieniem) polimerów, w warunkach naturalnych, może być, analogicznie do wyników laboratoryjnych [137] przyspieszany przez promieniowanie jonizujące przyczyniające się do odcepienia jonów wodorowych od węgla i tworzenia silnych wiązań łańcuchowych C-C.
 - Zarodkowanie czysto węglowych struktur krystalicznych, natomiast może być katalizowane przez obecność "in situ" wysokoaktywnych wolnych rodników (np. H^+ , CH_3^+ , C_2H_5^+) [157, 175, 176] jak również przez normalną dla stref magmowych obecność azotu i chloru. Gazy te związane w cząsteczki - wolne rodniki - o nieparzystej liczbie elektronów, jak NO , NO_2 i ClO_2 wykazują niezwykle wysoką aktywność chemiczną [157] i mogą katalizować proces syntezy diamentu w warunkach naturalnych. Potwierdzeniem tego faktu może być zwykle obserwowana istotna domieszka azotu w diamentach naturalnych.
 - Dalszy rozrost kryształów na bazie zarodka krystalicznego w warunkach przyrodniczych, związany jest w takim przypadku z długotrwałym pozostawianiem układu pod odpowiednio wysokim ciśnieniem i temperaturą przy jednoczesnym dopływie materiału węglowego. Wzrost kryształów może zachodzić z fazy gazowej lub ciekłej, prawdopodobnie poprzez pośrednią strukturę lonsdaleitu, czyli na drodze powolnej, permanentnej epitaksji.

3. WERYFIKACJA POGLĄDÓW NA POWSTANIE DIAMENTU NATURALNEGO W ŚWIETLE ROZWOJU JEGO SYNTEZY

Wraz z narodzinami współczesnych nauk fizykochemicznych oraz opanowaniem techniki wysokich ciśnień można datować poprawnie, z punktu widzenia praw przyrody, próby otrzymania diamentu syntetycznego. Pełny diagram fazowy węgla opracowano bazując na wcześniejszych, teoretycznych obliczeniach [5, 85, 135] oraz na eksperymentalnym wyznaczeniu temperatury topnienia grafitu i diamentu [1, 4, 12-14] (rys. 3).

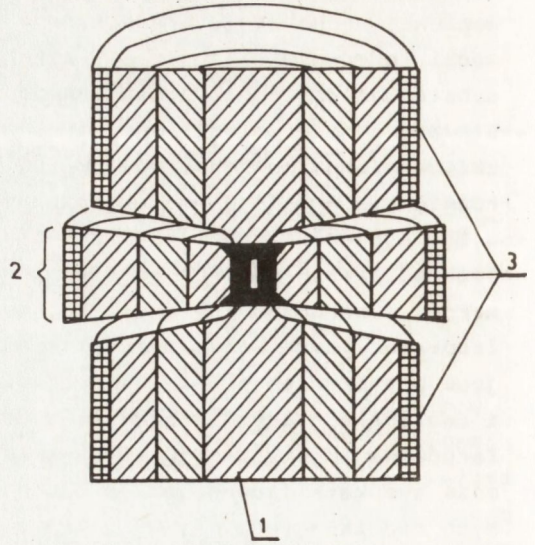
Od momentu wyprodukowania pierwszych diamentów syntetycznych trwa ciągły rozwój ich technologii. Opracowano nowe, odmienne sposoby produkcji oraz udoskonalono metody i urządzenia wcześniejsze. Współcześnie można wyodrębnić kilka sposobów otrzymywania diamentów syntetycznych, z których największe znaczenie mają:



Rys. 3. Diagram fazowy węgla [12] z zaznaczonymi obszarami obszarów otrzymywania diamentów różnymi metodami

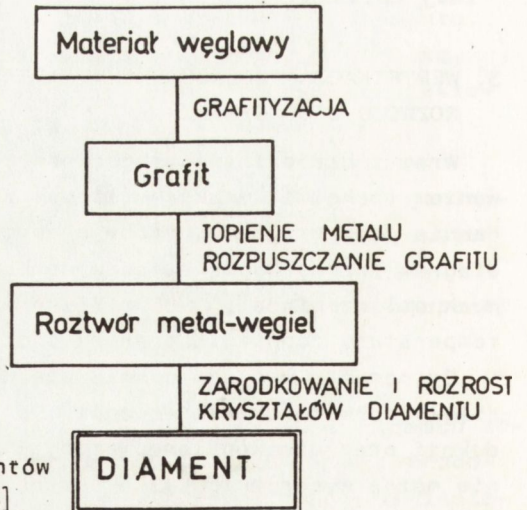
I - Obszar stabilności grafitu, II - Obszar stabilności diamentu, III - Węgiel metaliczny, IV - Ciecz

1 - warunki metody statycznej, 2 - warunki bezpośredniej przebudowy grafitu w diament, 3 - warunki fali uderzeniowej, 4 - warunki bezpośredniej przebudowy grafitu w lonsdaleit



Rys. 4. Kamera Halla typu "Belt" [185]

1 - tłoki z częścią centralną z karboloyu wmontowanego w system pierścieni stalowych przenoszących obciążenia, 2 - pierścieni z carboloyu obudowany system pierścieni stalowych, 3 - pierścienie ściskające zewnętrzne



Rys. 5. Schemat otrzymywania diamentów syntetycznych w firmie De Beers [185]

- metody statyczne,
- metody dynamiczne,
- metody w warunkach metastabilnych:
 - a/ epitaksja diamentu z fazy gazowej,
 - b/ otrzymywanie warstw diamentowych metodą plazmową.

Próby otrzymania diamentu na skalę przemysłową z ciekłych roztworów niemetalicznych (krzemiany, siarczki, tlenki), czyli w warunkach zbliżonych do powstania diamentów w warunkach naturalnych dotychczas kończyły się niepowodzeniem [118, 131, 185].

3.1. Statyczna synteza diamentu

Przekształcenie grafitu w diament wymaga prawie 1,5-krotnego zagęszczenia struktury. Bundy [12, 13] wykazał, że przy ciśnieniu powyżej 6,0 GPa płynny węgiel jest cięższy od grafitu i uzyskał diament z grafitu tylko przez działanie ciśnienia (>13 GPa) i temperatury. Obecność Mn, Cr, Ta, Nb lub innych stopionych metali VIII grupy układu okresowego pierwiastków, wyraźnie zwiększa ilość diamentu powstającego podczas syntezy oraz pozwala uzyskiwać diament w niższych ciśnieniach i niższych temperaturach [12, 62, 185].

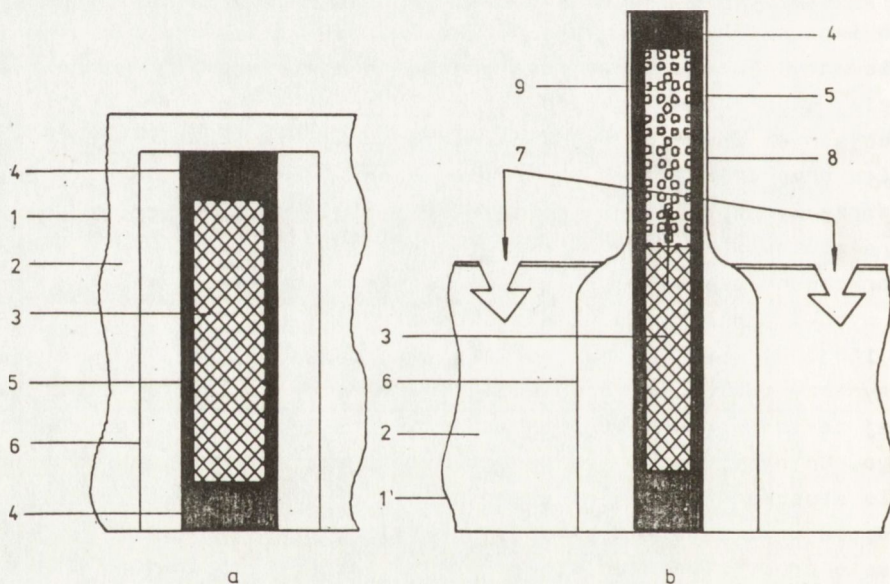
Diamenty syntetyczne otrzymywane metodą statyczną wytwarza się najczęściej w obecności kobaltu lub niklu (często w połączeniu z Fe i Mn) w specjalnych kamerach wysokociśnieniowych (rys. 4) w obudowie z pirofyllitu przy ciśnieniu 5-10 GPa i temperaturze 1773-1973 K. Metal w kamerze wysokociśnieniowej może być różnie rozmieszczony w stosunku do grafitu.

Opracowano szereg teorii tłumaczących powstanie diamentu w warunkach wysokich ciśnień w układzie metal-grafit [10, 12, 13, 118, 62, 115, 116]. Na szybkość nukleacji diamentów, obok podstawowych parametrów syntezy takich jak ciśnienie i temperatura, istotny wpływ wywiera rodzaj zastosowanego metalu oraz struktura wyjściowego materiału węglowego. Na rys. 5 przedstawiono podstawowe stadia procesu syntezy. Metale stosowane przy syntezie diamentu odgrywają rolę rozpuszczalników węgla oraz są pewnego rodzaju katalizatorami przemian fazowych. W czasie procesu metal ulega stopieniu i nasyceniu węglem. Diament powstaje w warunkach swej termodynamicznej trwałości w stopionej masie metalu. Metale w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury tworzą z węglem złożone układy fazowe, w większości przypadków dokładnie nie poznane. Dyfundując w masę grafitu powodują odkształcenie jego sieci krystalicznej, które to pod wpływem ciśnienia i temperatury przyczynia się do przyspieszenia powstania struktury diamentu.

Uzyskane tą metodą w warunkach przemysłowych diamenty nie przekraczają zazwyczaj wielkości 1 mm. Zmiana geometrii wypełnienia kamery oraz czasu syntezy prowadzi do uzyskania w warunkach laboratoryjnych diamentów powyżej 1 mm [111, 112].

3.2. Dynamiczna synteza diamentu

Na możliwość wytwarzania diamentu przy użyciu materiałów wybuchowych zwrócono uwagę dość wcześnie lecz prace, które doprowadziły do sukcesu rozpoczęto dopiero pod koniec lat 50-tych. Na początku lat sześćdziesiątych De Carli i Jamienson [25] podjęli próby nad zwiększeniem wielkości diamentów syntetycznych stosując wybuchowy proces spiekania drobnych kryształów zmieszanych z grafitem. Po dwóch latach badań udało się uzyskać bezpośrednią przebudowę grafitu w diament metodą ukierunkowanego wybuchu. W wyniku eksplozji uzyskiwano naciski rzędu 30 GPa. Czas trwania nacisku wynosił mikrosekundy a towarzyszyło mu wytworzenie temperatury ok. 1400 K. W tych warunkach następowała bezpośrednia przebudowa tylko części grafitu w diament (<10%) [75, 162]. Dalsze prace w tym zakresie prowadzone były w firmie DuPont (USA), która posiadała 170-letnią tradycję wytwarzania materiałów wybuchowych. Opracowano proces przemysłowego wytwarzania diamentów wybuchowych przedstawiony schematycznie na rys. 6.



Rys. 6. Schemat zestawu do syntezy dynamicznej diamentu stosowany w firmie DuPont [162]
a/ przed wybuchem, b/ po wybuchu

1 - rura osłonowa, 2 - materiał wybuchowy, 3 - grafit, 4 - zatyczka, 5 - rura produkcyjna, 6 - rura przenosząca, 7 - pierścieniowe czoło eksplozji, 8 - odkształcona rura przenosząca, 9 - diament

Stanowisko produkcyjne składa się z zestawu koncentrycznych rur. Stalowa rura wewnętrzna, tzw. produkcyjna, wypełniona jest grafitem i proszkiem metalicznym. Proszek metaliczny (np. Cu) ma za zadanie absorbowanie wytworzonego ciepła a tym samym chłodzenie diamentu, który powstał. W przypadku szybszego spadku ciśnienia niż temperatury,

diament przekształciłby się z powrotem w grafit (rys. 3). Rura produkcyjna umieszczona jest w rurze wypełnionej materiałem wybuchowym z pozostawieniem między nimi wolnej przestrzeni. Całość osłania rura wykonana z materiału, który pod wpływem ciśnienia plastycznie się odkształca. Materiał wybuchowy oraz materiał, z którego jest wykonana rura osłonowa doskonale przenosząca ciśnienie, są pokryte tajemnicą firmy. Eksplozja zaczyna się od górnej części zestawu. Pierścieniowa fala uderzeniowa przesuwa się ku dołowi zaciskając rurę prowadzącą na rurze produkcyjnej ze znacznymi siłami. Wartości ciśnień wewnątrz rury produkcyjnej szacuje się od 15 do 30 GPa, zaś sama przemiana trwa mikrosekundy. Z kilku ton materiału wybuchowego i proszku grafitowego uzyskuje się w jednym cyklu kilka kilogramów diamentu.

Otrzymany metodą dynamiczną diament koloru czarnego, wyglądem oraz własnościami zbliżony jest do odmiany karbonado diamentu naturalnego. Tworzy niezwykle zwarte polikryształy pozbawione ostrych krawędzi i znakomicie nadające się do luźnej obróbki szlifierskiej w pastach. W procesach tych, pod względem wydajności i żywotności, przewyższa diament naturalny i syntetyzowany statycznie.

3.3. Otrzymywanie diamentu w warunkach metastabilnych

W warunkach normalnych monotropową stabilną formą węgla jest grafit. Różnica w rodzajach wiązań między diamentem (wiązanie typu sp^3) i grafitem (wiązanie typu sp^2) powoduje, że energia elektronów wiążących diament jest większa od energii elektronów wiążących grafit. Dalszym skutkiem jest wyższy potencjał termodynamiczny diamentu od grafitu [155]. Badania wykazały, że zgodnie z teorią ciał będących w stanie równowagi i nierównowagi termodynamicznej, prężność par węgla nad diamentem jest większa niż nad grafitem. Wykorzystując zależność:

$$\ln p = -H/RT + \text{const}$$

gdzie: p - prężność pary, H - zmiana entalpii podczas zmiany stanu skupienia, R - stała gazowa, T - temperatura w Kelvinach, dla obu polimorficznych odmian węgla, diamentu i grafitu, okazuje się, że H grafitu $<$ H diamentu. Świadczy to, że praca tworzenia diamentu jest mniejsza od pracy niezbędnej dla otrzymania grafitu.

Wychodząc z założenia, że stan pary nad ziarnem diamentowym jest koniecznym warunkiem jego rozrostu, niezależnie od siebie, Dierjagin i Spicyn w ZSRR (rok 1956) oraz Eversole w Wielkiej Brytanii (rok 1958) opracowali metodę epitaksjalnego wzrostu diamentu na zarodku z par prostych węglowodorów pod obniżonym ciśnieniem. Warunki procesu znacznie odbiegają od parametrów trwałości termodynamicznej diamentu ($P=10$ Pa, $T=873-1300$ K).

Dieriagin i Fiedosiejew [29] prowadzili badania w atmosferze metanu rozrzedzonego azotem w warunkach $P=13,3 \text{ Pa}$ i $T=1323 \text{ K}$. Przeszkodą w zastosowaniu tej metody na skalę przemysłową było powstawanie po pewnym czasie warstwy grafitu hamującej rozrost diamentu. Powstały grafit można usunąć wodorem, co jednak wiąże się z brakiem możliwości przedłużenia czasu trwania procesu w skali przemysłowej. Badania Dieriagina i Fiedosiejewa [29-31] wykazały, że:

- pozytywne wyniki dla rozrostu diamentu daje zastosowanie metanu rozrzedzonego wodorem,
- istotny wpływ na wielkość i jakość narastającej warstwy diamentowej ma relacja między ciśnieniem wodoru i ciśnieniem metanu (najkorzystniej gdy ciśnienia metanu i wodoru są sobie równe),
- obecność wodoru nie hamuje, a wręcz przyspiesza wzrost diamentu oraz wpływa na czystość i jednorodność narastającej warstwy,
- badania składu izotopowego diamentu oraz fazy gazowej z której powstaje wykazały, że diament "wybiera" z metanu większość izotopów C^{13} , przez co staje się izotopowo "cięższy" niż jednocześnie rosnący grafit,
- przy dużych przesyceniach układu węglem w próżni oraz w wyniku chemicznych reakcji rozkładu (obecność atomów wodoru i tlenu), prawdopodobieństwo zarodkowania diamentu wzrasta w porównaniu z prawdopodobieństwem zarodkowania grafitu.

Procesy epitaksji służące do otrzymania skondensowanej warstwy fazy stałej naniesionej na odpowiednio dobrane podłoże, w przypadku diamentu, mają zastosowanie laboratoryjne. Nie udało się do tej pory zastosować ich na skalę przemysłową. Metoda, inaczej zwana CVD

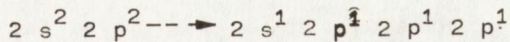
(Chemical Vapour Decomposition), wykorzystuje reakcję chemiczną zachodzącą między gazowymi reagentami dla osadzenia warstwy ciała stałego. Cienkie warstwy diamentowe mogą być nanoszone różnymi metodami:

- wzrost z roztworu [195],
- wzrost z wiązki molekularnej [3, 106, 155],
- wzrost z fazy gazowej [29-31, 36, 98, 156].

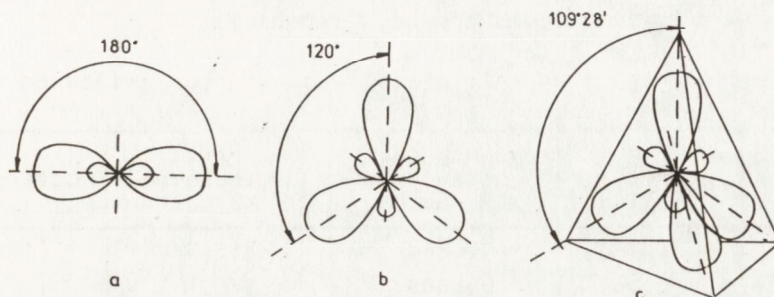
Epitaksjalne metody rozrostu diamentu stwarzają możliwość sterowania strukturą wytwarzanego kryształu. Umożliwiają m.in. tworzenie diamentów o właściwościach nie spotykanych w przyrodzie (możliwość wbudowania w strukturę diamentu w miejsce atomów węgla ściśle określonych ilości innych atomów np. B, Al, N, P i in.) oraz wykazują, że wzrost diamentu z fazy gazowej może zachodzić przy bardzo niskim ciśnieniu.

4. STRUKTURA I WŁASNOŚCI DIAMENTU ORAZ POKREWNYCH ZWIĄZKÓW KRYSZTAŁICZNYCH WĘGLA

Podstawowy stan atomu to stan z maksymalną liczbą niesparowanych walencyjnych elektronów. Tworzenie chemicznych wiązań między atomami węgla poprzedza przejście atomów w stan wzbudzony według schematu:

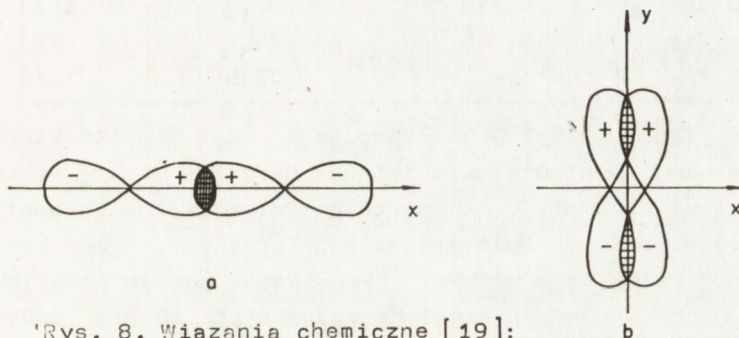


Atomy węgla łącząc się tworzą kowalentne wiązania. W celu prostego opisu kątów między wiązaniami wprowadzone jest pojęcie hybrydyzacji orbitali atomowych. Orbitale zhybrydowane tworzą się przez "zmieszanie" orbitali s, p i d (rys. 7 a, b, c). Węgiel pobudzony C* ma cztery elektrony niesparowane: jeden elektron s i trzy elektrony p, przez co jest czterowartościowy.



Rys. 7. Formy hybrydyzacji stanów sp^n [175]:

Płaskie hybrydyzacje stanów: a/ sp , b/ sp^2 , c/ przestrzenna hybrydyzacja stanów sp^3



Rys. 8. Wiązania chemiczne [19]:

a/ tworzenie się wiązania σ przez nakładanie się dwóch orbitali p_x , b/ tworzenie się wiązania π z dwóch orbitali p_y

W wyniku hybrydyzacji elektronów walencyjnych typu sp^3 tworzą się cztery jednakowe wiązania σ (rys. 7c, 8a) pod kątem $109^\circ 28'$, skierowane ku wierzchołkowi prawidłowego tetraedru. W ten sposób związane są atomy w diamentcie, lonsdaleicie, metanie i adamantanie.

Atomy węgla mogą również tworzyć wiązania, w których zachodzi hybrydyzacja elektronowa typu sp^2 . W takim przypadku z jednego orbitalu $2s$ i dwóch $2p$ tworzą się trzy równoważne wiązania σ leżące w jednej płaszczyźnie pod kątem 120° . Pozostały orbital $2p$ o osi prostopadłej do płaszczyzny wiązań może utworzyć wiązanie π . W ten sposób związane są atomy węgla w graficie, etylenie i związkach aromatycznych (rys. 7b, 8ab).

Możliwa jest również hybrydyzacja sp (rys. 7a) chmur elektronowych atomu węgla. Tworzą się wówczas dwa wiązania typu σ pod kątem 180° (z jednego orbitalu 2s i jednego 2p) natomiast pozostałe orbitale 2p mogą tworzyć dwa wiązania π . Tak są związane atomy w karbinie, acetylenie i jego pochodnych [38].

Występują również amorficzne i częściowo krystaliczne formy przejściowe węgla (sadza, koks, węgiel szklisty), w których obok siebie istnieją różne typy wiązań C-C. Długość, energia wiązań oraz ich typ dla niektórych związków węgla podano w tabeli 1.

Tabela 1. Długość, typ i energia wiązań w niektórych związkach węgla

Związki węgla	Typ hybrydyzacji e	Długość wiązania nm	Energia wiązania KJ/mol	Literatura
Diament	sp ³	0,1544	355,9	[161]
Etan	sp ³	0,1543	346,7	[161]
Grafit	sp ²	0,142	418,7-460,6	[161]
	sp ²	0,335	41,9	[161]
	sp ²	0,335	16,8	[72]
Benzen	sp ²	0,139	487,3	[104]
Etylen	sp ²	0,135	598,7	[72]
Karbin	sp	-	108,9	[161]

Smalley i inni [146] wykazali, że atomy węgla mogą tworzyć klustery zawierające powyżej 76 atomów, ale tylko z parzystą liczbą atomów. Szczególnie trwałe są klustery C₆₀. Tworzą one sferoidalne, aromatyczne molekuly w formie ściętych dwunastościanów foremnych. Każdy atom węgla jest związany dwoma pojedynczymi wiązaniami i jednym podwójnym z innymi atomami. Taka struktura jest określana przez autora "modelem piłki nożnej". W szczeliny międzyatomowe Smalley wbudowywał duże atomy La otrzymując klustery C_nLa, gdzie n przyjmowało wartości od 44 do 76. Szczególnie trwałe okazały się klustery C₆₀La i C₇₀La.

4.1. Polimorficzne postacie węgla

Stosunkowo nie tak dawno były znane tylko trzy formy występowania węgla: krystaliczne diament i grafit oraz amorficzna sadza. Badania nad otrzymaniem diamentów syntetycznych znacznie powiększyły liczbę publikacji na temat faz węgla oraz doprowadziły do stwierdzenia jego nowych odmian polimorficznych (tab. 2).

Diament - stanowi krystaliczną odmianę węgla, w której konfiguracji atomów charakteryzuje grupa przestrzenna Fd3m - O₇ⁿ. Na rys. 9 przedstawiono idealną strukturę diamentu. Atomy są zlokalizowane w pozycjach: 0,0,0; 1/2,1/2,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/4,1/4,1/4; 1/4,3/4,3/4; 3/4,1/4,3/4; 3/4,3/4,1/4.

Tabela 2. Alotropowe odmiany węgla

Lp.	Nazwa	Symetria	Parametry sieciowe nm	Liczba atomów Z*	Gęstość g/cm ³	Lite- ratura
Występujące w przyrodzie i otrzymane syntetycznie						
1	Diament	Reg.	a=0,3567	8	3,515	[109]
2	Grafit - 2H	Hex.	a=0,2461 c=0,6708	4	2,267	[109]
3	Grafit - 3R	Tryg.	a=0,246 c=1,006	2	2,27	[109]
4	Lonsdaleit	Hex.	a=0,251 c=0,412	4	3,5	[15]
5	Czaoit	Hex.	a=0,8948 c=1,4078	168	3,43	[34]
6	Karbin - α (-C=C-) - β (=C=C=)	Hex.	a=0,894 c=1,536 a=0,824 c=0,768	144 72	2,67 3,11	[65]
Nie znalezione w przyrodzie a otrzymane syntetycznie						
7	Węgiel metaliczny	Reg.	n. ozn.	n. ozn.	n. ozn.	[118]
8	Węgiel C1	Tryg.	a=0,533 c=1,224	n. ozn.	2,9	[191]
9	Grafit regularny	Reg.	a=0,5545	24	2,803	[2]

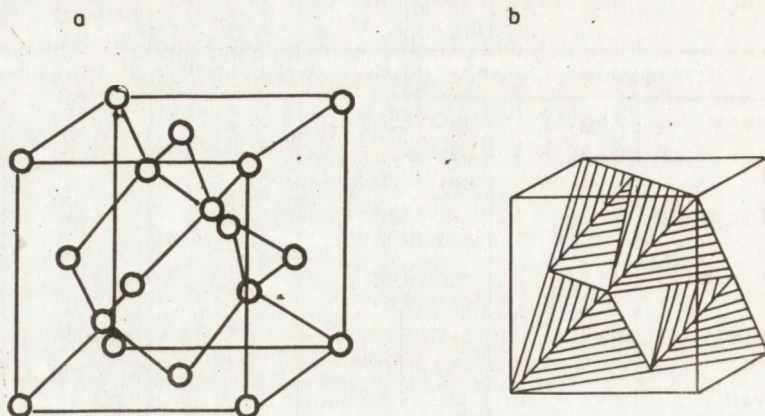
*liczba atomów w pojedynczej komórce krystalicznej

Każdy z atomów węgla tworzy po cztery wiązania kowalენტne typu σ o kątach pomiędzy sobą $109^{\circ}28'$. Następstwo warstw atomowych prostopadłe do osi trzykrotnej można zapisać AABCC... [rys. 10a], tj. w takiej regularnej strukturze oznaczają się sześciowarstwowy stos zbudowany z atomów węgla. Pierwsza i druga, trzecia i czwarta itd. warstwy są sobie identyczne [93]. Struktura diamentu zawiera szereg nie wyjaśnionych problemów, np. pośród refleksów rentgenowskich czasami rejestruje się takie, które nie powinny występować przy założeniu idealnej symetrii ułożenia atomów (np. 222, 622) [93].

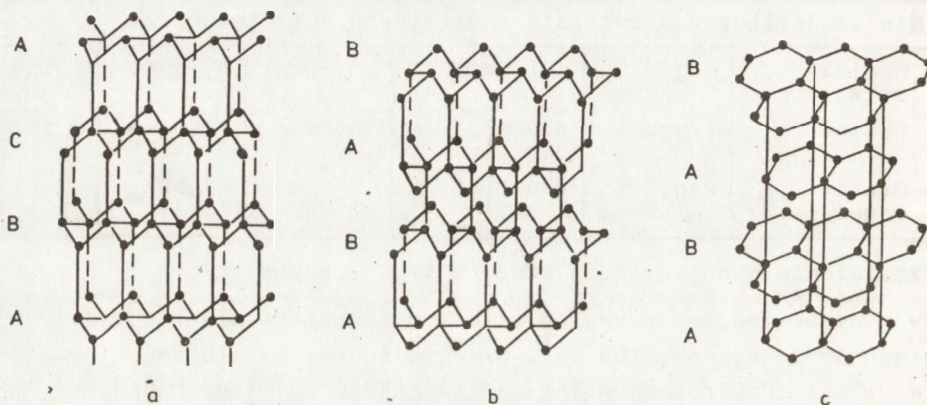
Wiązania atomowe kowalენტne są kierunkowe. W diamencie skierowane są do naroży regularnego czworościanu. Ponieważ w diamencie występuje wyłącznie wiązanie atomowe, wpływa to na jego bardzo wysoką twardość, duże ciepło topnienia i wysoką temperaturę topnienia, nierozpuszczalność w wodzie oraz brak przewodnictwa elektrycznego również w stanie stopionym.

Najgęściej obsadzona przez atomy węgla jest płaszczyzna $\langle 111 \rangle$, mniej kolejno: $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, dlatego diament wykazuje wzdłuż ściany $\langle 111 \rangle$ doskonałą łupliwość oraz różne twardości na poszczególnych ścianach

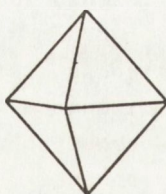
(największa na ścianie $\langle 111 \rangle$). Najczęściej spotykane postacie diamentów naturalnych to ośmiościan, dwunastościan rombowy i sześcián (rys. 11) [62, 117, 118].



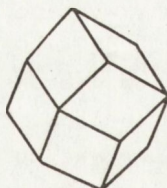
Rys. 9. Struktura diamentu
a/ komórka sieciowa, b/ ugrupowanie czworościanów



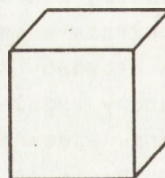
Rys. 10. Następnstwo warstw atomowych [139] w: a/ diamentcie, b/ lonsdaleicicie, c/ graficcie



ośmiościan



dwunastościan
rombowy



sześcián

Rys. 11. Najczęściej spotykane postacie diamentów naturalnych

Naturalny diament występuje w postaci mono- i polikrystałów, które charakteryzują się budową blokową izometryczną lub blokową w postaci kryształów wydłużonych wzdłuż jednej osi symetrii [38, 50, 62, 118, 168-170].

Kryształy diamentu wykazują następujące cenne fizykochemiczne właściwości: najwyższą twardość ze znanych minerałów, wysoką odporność na zużycie, wysokie przewodnictwo cieplne (wyższe od miedzi), odporność na korozję, wysoki współczynnik załamania światła. Te własności wpływają na jego szerokie zastosowanie (obróbka mechaniczna różnych materiałów, przemysł narzędziowy, elektronika, przemysł jubilerski).

Grafit - druga szeroko poznana polimorficzna modyfikacja węgla. Stwierdzono dwie jego modyfikacje: heksagonalną oznaczaną przez 2H i romboedryczną oznaczaną 3R. Atomy węgla w graficie układają się warstwami (rys. 10c). W obrębie warstwy, każdy atom węgla jest otoczony trzema sąsiednimi, przy czym międzyatomowa odległość C-C wynosi 0,142 nm i jest znacznie krótsza niż w diamencie (0,154 nm). Po między warstwami krótsza odległość C-C jest dużo większa niż w obrębie warstwy i wynosi 0,335 nm. W graficie - 2H warstwy układają się w porządku ABABAB ... W obrębie warstwy działają mocne wiązania kowalencyjne a między warstwami - słabe wiązanie metaliczne [136].

Grafit - 2H często, a otrzymany syntetycznie prawie zawsze, zawiera do 25% trzywarstwowego, romboedrycznego grafitu - 3R [92]. Struktura grafitu - 2H łatwo przekształca się w strukturę grafitu - 3R; wystarczy niewielkie boczne ciśnienie na kryształ, lub podwyższona temperatura. Nagrzewanie w temperaturze 1573-3273 K powoduje całkowite przejście grafitu - 3R w 2H [84].

Lonsdaleit - diament heksagonalny, którego struktura może być przedstawiona jako czterowarstwowe diamentopodobne ułożenie warstw AABB..., gdzie każda trzecia para warstw powtarza pierwszą (rys. 10b) (w diamencie każda czwarta para warstw powtarza pierwszą). Występowanie tej postaci było przepowiedziane w 1962 roku przez Erguna i Alexandra [35], którzy, na podstawie geometrycznego pokrewieństwa, zasugerowali możliwość ścisłego wzajemnego przenikania się struktury diamentu i lonsdaleitu w jednym kryształ. W 1967 roku Hanneman, Strong i Bundy [56] badając diamenty z meteorytów Canyon Diablo i Gualpara zaobserwowali nową ich odmianę posiadającą strukturę wurcytu o stałych sieciowych równych: $a=0,252$ nm, $c=0,412$ nm i gęstości $3,51$ g/cm³. Nową nazwę dla diamentu heksagonalnego - lonsdaleit - zaproponowali Frondel i Marvin [43]. Lonsdaleit spotyka się również w impaktytach [96], w których tworzył się przy wysokich ciśnieniach i temperaturach wytworzonych w momencie zderzenia meteorytu z powierzchnią Ziemi. Ponadto stwierdzono jego obecność w postaci powłoki epitaksjalnej na regularnych kryształach diamentu pochodzących z kopalni "Premier" w Południowej Afryce i z Platformy Ukrainńskiej [139].

Syntetyczny lonsdaleit otrzymuje się w warunkach statycznej syntezy przy ciśnieniu ok. 12 GPa i temperaturze powyżej 1473 K [15] oraz w warunkach syntezy dynamicznej przy ciśnieniu ok. 10 GPa i temperaturze 3300 K [139].

Dokładne badania strukturalne diamentu zawierającego lonsdaleit [154] wykazały istnienie faz przejściowych między strukturą diamentu i lonsdaleitu wielkości setnych części nm (nieostre linie refleksów w formie pałąków).

Czaoit - jest to krystaliczna odmiana węgla, po raz pierwszy zaobserwowana w uderzeniowo przeobrażonych gnejsach grafitowych krateru Ris w Bawarii, w których tworzył cienkie warstwy (3-15 μm) przeplatające się z grafitem [33, 34, 39]. Stwierdzono, że twardością przewyższa grafit, jest nieprzezroczysty o barwie metaliczno-szarej do białej. Odkrywczy tej nowej postaci krystalicznej węgla przypuszczają, że powstał on na skutek przeobrażenia heksagonalnego grafitu. Badania rentgenowskie wskazują na prymitywną komórkę heksagonalną o parametrach: $a=0,8949$ nm i $c=1,4078$ nm [34]. Znalazienie czaoitu potwierdzają jeszcze prace Wdowykina i Wiszniewskiego [184, 200].

Czaoit otrzymano sztucznie przy procesie sublimacji pirolitycznego grafitu w próżni w temperaturze 2553 K [190]. Był on barwy białej, nieprzezroczysty a parametry komórki elementarnej wyraźnie wskazywały na syntezę czaoitu.

Karbin - ostatnia z poznanych alotropowych odmian krystalicznego węgla. Znalaziono go w przyrodzie gdzie tworzył przewarstwienia z grafitem [189] oraz otrzymano w laboratorium w wyniku polikondensacji acetylenu w próżni w temperaturze 1273 K [66, 77, 144] oraz sublimacji par węgla w strumieniu laserowym [64, 65].

Badania strukturalne oparte na rentgenowskich analizach [42, 63, 67, 108, 128] wskazują, że karbin zbudowany jest z łańcuchów węglowych typu kumulenowego ($=C=C=$) lub typu poliinowego ($-C\equiv C-$) ułożonych do siebie równolegle oraz z pewnej ilości fazy amorficznej. W płaszczyźnie prostopadłej do osi łańcuchów atomy węgla tworzą ułożenie heksagonalne. Odległości między atomami węgla w obrębie łańcucha wynoszą 0,129 nm, a między łańcuchami są różne: przy odległości równej 0,275 nm (kumulenowa forma łańcucha) jest to β -karbin, a przy 0,294 nm (poliinowa forma łańcucha) jest to α -karbin [145]. Stwierdzono, że α -karbin w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury (P ok. 9 GPa, T ok. 2073 K) przekształca się w bardziej gęstą modyfikację β [67]. Linie dyfrakcyjne β -karbinu zaobserwowano również w rentgenogramach naturalnego diamentu [67] co, zdaniem autorów, wskazuje na jednakowe warunki tworzenia się naturalnego diamentu i karbinu.

Oprócz wyżej opisanych alotropowych odmian krystalicznego węgla, w warunkach laboratoryjnych uzyskano jeszcze trzy jego odmiany, których naturalnych odpowiedników w przyrodzie nie znalaziono. Są to:

- węgiel metaliczny otrzymany w warunkach super wysokich ciśnień (ok. 70 GPa) [1, 12, 193],
- węgiel regularny znany również pod nazwą grafitu regularnego otrzymany przez działanie wysokiego ciśnienia (ok. 15 GPa) w kierunku osi c monokryształu grafitu heksagonalnego [2, 38],
- węgiel C1 otrzymany przez działanie promieni laserowych na płytke węglową przy niskim ciśnieniu ($P=0,01$ Pa) równocześnie z czaoitem; określany jest jako metastabilna faza czaoitu [191].

Należy podkreślić, że nowe odmiany krystaliczne węgla nie są w pełni przebadane. Trudności w oznaczaniu stałych sieciowych oraz ciężaru właściwego wynikają głównie z powodu małych ilości próbek. Z tego względu, zestawiając w układzie tabelarycznym wszystkie postacie alotropowe węgla oraz ich parametry (tab. 2) obok podano źródło literaturowe.

4.2. Rodzaj i charakter domieszek w diamentach naturalnych i syntetycznych

Diamenty wytworzone przez naturę i przez człowieka zawierają w swej sieci krystalicznej, obok węgla, inne pierwiastki. Rodzaj i ilość obcych wtrąceń a także w pewnym sensie budowa wewnętrzna w diamentach naturalnych zależą od miejsca ich wydobycia oraz wielkości kryształów [24, 68, 75, 82, 119, 139, 159], natomiast w diamentach syntetycznych od rodzaju stosowanego metalu-katalizatora, materiału węglowego oraz warunków syntezy (temperatura i ciśnienie) [13, 115, 119, 160, 186, 201].

Stwierdzono około 25 pierwiastków występujących w diamentach naturalnych w ilości powyżej $10^{-4}\%$ atomów [18, 24, 45-47, 70, 71, 89, 118, 120, 152], które mogą być:

- wbudowane w sieć krystaliczną diamentu w miejsce atomów węgla (np. atomy boru),
- występować w postaci niedużych skupisk (np. atomy azotu skupione w obszary o przekroju 60-100 nm leżące w płaszczyźnie $\langle 100 \rangle$),
- mogą występować w postaci dużych wtrąceń minerałów (np. oliwin) lub gazów.

Stwierdzono występowanie domieszek śladowych następujących 25 pierwiastków: H, B, N, O, Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Sr, Ba, Zr, La, Lu, Pt, Au, Ag, Pb. Główną domieszką w diamentach naturalnych jest azot, który wykazuje ogromny wpływ na strukturę i fizyczne własności kryształów. Badania Meltona i Giardiniego [100-103] wykazały, że diamenty naturalne zawierają pozastrukturalne domieszki gazowe (O_2 , H_2 , CH_4 , H_2O , CO, CO_2 , N_2 , Ar, i He) tworzące inkluzje. Obserwacje stopniowego wygrzewania kryształów diamentu do 2273 K [122, 165] wskazują na prawdopodobieństwo ich wchodzenia w sieć krystaliczną. Precyzyjna lokalizacja domieszek gazów w strukturze diamentu jest nadal dyskusyjna [123, 124].

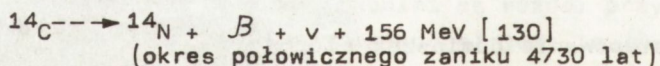
Przyjęte są dwie klasyfikacje diamentów naturalnych. Pierwsza, oparta na morfologii kryształów, wydziela 10 grup diamentów [118]: grupy od I do V - monokryształy, VI do X - polikryształy (VI - ballas, VII-IX - bort i X - karbonado). Druga, bazując na fizycznych własnościach kryształów związanych z obecnością atomów azotu, wydziela dwa zasadnicze typy diamentów:

I - zawierające azot w znacznych ilościach i II - pozbawione azotu lub zawierające jego ślady (tab. 3). Diamenty syntetyczne należą generalnie do typu Ib, ale w ostatnich latach otrzymane kryształy półprzewodnikowe, do typu IIb [38, 118, 160]. Typowe domieszki śladowe (poza azotem) w diamentach syntetycznych to: Si, Mn, Ca, Fe, Al, Ni lub Co (w zależności od stosowanego metalu-katalizatora). Rodzaj i charakter domieszek w diamentach naturalnych i syntetycznych przedstawia tabela 4.

Diamenty naturalne należą do deficytowych materiałów badawczych i interesujące, pod względem geochemicznym i mineralogicznym, kryształy są często niedostępne, dlatego nadal uważa się je za mało jeszcze poznane. Definitywnie wykazano wpływ domieszki azotu, boru i glinu na półprzewodnikowe i optyczne właściwości kryształów [18, 147, 201], natomiast charakter pozostałych atomów pierwiastków obecnych w kryształach diamentu nie jest jeszcze zupełnie jasny [24, 118, 122]. Rodzaj domieszek w diamentach syntetycznych zależy wyłącznie od stosowanych materiałów oraz warunków ciśnienia i temperatury w momencie ich syntezy [91, 199, 201]. Przy sztucznym wytwarzaniu diamentów istnieje możliwość "zaprogramowania" określonych właściwości otrzymywanych kryształów np. barwy, półprzewodnictwa, magnetyzmu itp. [111, 112].

4.3. Skład izotopowy diamentu naturalnego

W przyrodzie istnieją trzy izotopy węgla, dwa trwałe ^{12}C i ^{13}C oraz promieniotwórczy izotop ^{14}C . Udział ostatniego w składzie izotopowym węgla jest tak znikomy, że z reguły jest on pomijany przy rozpatrywaniu zmienności stosunku $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ [125, 127]. Izotop węgla ^{14}C jest niestabilny i przekształca się w izotop ^{14}N zgodnie z reakcją:



Izotop ^{12}C średnio stanowi 98,9% składu izotopowego węgla, natomiast reszta (1,108%) przypada na izotop ^{13}C , który posiada jądro moment magnetyczny, przez co, w pewnych warunkach, jest bardziej reaktywny niż izotop ^{12}C [176].

Badania stosunku izotopowego $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ prowadzone dla różnych skał naturalnych wykazały wyraźne jego zróżnicowanie (rys. 12). Generalnie przyjmuje się, że utwory pochodzenia magmowego są wzbogacone w izotop ^{13}C w stosunku do utworów pochodzenia organicznego [125-127]. Skład izotopowy węgla jest wyrażany przez $\delta^{13}\text{C}$ [127]:

Tabela 3. Podstawowe fizyczne własności dwóch głównych typów diamentów naturalnych [69, 89, 133, 164]

	Typ I (zaw. azotu 0,001 ± 0,25% wag.)		Typ II (zaw. azotu < 0,0001% wag.)	
	Typ Ia	Typ Ib	Typ IIa	Typ IIb
Charakterystyka	Azot zastępujący atomy węgla oraz tworzący skupiska. Należy tu większość diamentów spotykanych w przyrodzie	Azot występujący tylko w formie dyspersyjnej. Do grupy tej należą również diamenty syntetyczne	Wykazują uwypuklone własności optyczne i termiczne. Bardzo rzadko spotykane w przyrodzie	Wykazują własności półprzewodnikowe. Z reguły są zabarwione na niebiesko
Absorbpcja: - w podczerwieni	Wykazują absorbpcję w zakresie 8 + 10 μm			
w ultrafiolecie i części widzialnej	Przezroczyste do 320 - 330 nm	Przezroczyste do długości fali 500 + 550 nm z max. 270 nm	Przezroczyste do końca absorbpcji przy 225 nm	
Własności fizyczne: fotoprzewodnictwo dyfrakcja fal Rg dwójłomność przewodnictwo cieplne przewodnictwo elektryczne luminescencja morfologia topliwość	<p>Wykazują absorbpcję w zakresie 8 + 10 μm</p> <p>Przezroczyste do 320 - 330 nm</p> <p>Przezroczyste do długości fali 500 + 550 nm z max. 270 nm</p> <p>stosunek intensywności 111/222 niski</p> <p>zwykle silna</p> <p>bardzo dobre</p> <p>nie wykazuje obecna</p> <p>dobrze wykształcone kryształy niewyraźna</p>		<p>Nie wykazują absorbpcji w zakresie 8+10 μm</p> <p>Przezroczyste do końca absorbpcji przy 225 nm</p> <p>stosunek intensywności 111/222 znacznie wyższy niż dla typu I</p> <p>słaba lub nieobecna</p> <p>szczególne dobre</p> <p>typ IIb jest przewodnikiem obecna</p> <p>słabo rozwinięte kryształy odpowiednio doskonała</p>	

Tabela 4. Domieszki w diamentach naturalnych i syntetycznych, ich lokalizacja oraz charakter [24, 57, 91, 116, 118, 122, 142, 199, 201]

Lp.	Typ domieszki	Diament naturalny	Diament syntetyczny
1	Pierwiastki wbudowane w sieć krystaliczną	Azot, bor	Azot
2	Pierwiastki pozastrukturalne	N, O, H, Al, La, Lu, Pt, Au, Ag, Na	Atomy katalizatora-roztworacza (np. Co, Ni), N, Si, Ca, Al, Fe, Mn
3	Gazowe	H ₂ O, O ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ , Ar, He, etylen, alkohol etylowy, butan, metan	Głównie tlen i wodór
4	Ciekłe	Ciecz o składzie: granat+diopsyd+oliwin z wysoką zawartością siarki oraz CO ₂	Nie oznaczono
5	Stałe	Syngenetyczne: częste: chromit, oliwin, granat, piroksen rzadsze: grafit, rutyl, koezyt, diament, ilmenit, ortopiroksen, pikroilmenit, magnetyt Epigenetyczne: serpentyń, kwarc, biotyt, muskowit, hematyt, getyt, kaolinit	Syngenetyczne: częste: a/ drobnodispersyjne wtrącenia metalu-katalizatora rozsiane w obrębie całego kryształu i nadające mu ciemne zabarwienie b/ wtrącenia met.-kat. w formie nitki bądź łańcuszków rozciągających się w określ. kier. w kryształce: - oktaedr. w kier. [100], - sześć. w kier. [111], - kubooktaedr. w kier. [110] c/ wtrącenia łusek grafitowych zorientowane w kierunku [111] i [001]. d/ wtrącenia na różnej głębokości monokr. grafitu jako metastabilnej fazy towarzyszącej krystalizacji diamentu, e/ "piankowate" jasne wtrącenia prawdopodob. aragonitu (CaCO ₃ pochodzi z tulei, w której zachodzi synteza.) Epigenetyczne: wypełnienia stopem metalicznym lub rzadziej grafitem pustych obszarów w obrębie kryształu (duże wtrącenia lub dendryty)
6	Wtrącenia nie wyjaśnionego składu	Mikroskopijne wtrącenia w zew. warstwach kryształu tworzące otoczki. Stwierdzono niestechiometryczne ilości Si, O ₂ , K, Ca	
7	Wtrącenia nie wyjaśnionej genezy: syngenetyczne, czy epigenetyczne	Piryty, pirotyn, pentlandyn	

Tabela 5. Przedział zmienności składu izotopowego węgla w kimberlitach [27, 28, 44, 77, 78, 197]

Badany materiał	Przedział zmienności $\delta^{13}\text{C}$ ‰
Diamenty	-34 do +2,5
Bitumity nasycające kimberlit	-36,9 do -12,9
Metan wydzielający się	-43,8 do -32,7
Metan w inkluzjach gazowych w protominerałach	-19,3 do -13,2
Węgiel rozproszony w:	
- bazalcie oliwinowym	śr. -24,8
- dunicie	-25,6

5. SUBSTANCJA ORGANICZNA W SKAŁACH I OSADACH

Substancje organiczne występują przede wszystkim w skałach osadowych a tylko w niewielkich ilościach w skałach magmowych i metamorficznych. Jak wynika z danych liczbowych olbrzymia część substancji organicznej jest drobno rozsiąta w skałach osadowych [127]:

Ogólna ilość substancji organicznej w skałach

osadowych wynosi:	- $3,8 \times 10^{15}$ t
w tym: - skały ilaste	- $3,2 \times 10^{15}$ t
- zasoby węgla na świecie	- $6,0 \times 10^{12}$ t
- zasoby ropy na świecie	- $0,2 \times 10^{12}$ t

Rozkład substancji organicznej zachodzi zwykle w trzech stadiach [60]:

- Diagenеза - biologiczne i niebiologiczne zmiany w temperaturze poniżej 333 K; tworzy się głównie kerogen i ok. 8% węglowodorów,
- Katagenеза - przemiany temperaturowe w zakresie 333-473 K; kerogen przeobraża się w węglowodory (92% całości substancji organicznej),
- Metamorfizm - końcowy rozkład na metan i grafit w wyniku działania temperatury i ciśnienia ($T > 473$ K).

Jednym z ważnych rodzajów substancji organicznej rozproszonej w skałach osadowych jest kerogen. Termin ten odnosi się do wszystkich wysokotlenowych pirobitumiń, oprócz węgla i torfu, spotykanych w skałach i osadach. Podstawowymi składnikami kerogenu są: węgiel (65-90%), wodór (5-12%), i tlen (5-25%) [11, 127]. Struktura jego nie jest dokładnie poznana, ponieważ trudno wydzielić jego składniki. Stwierdzono tylko, że przy nagrzewaniu łupków bitumicznych zawierających kerogen już przy temperaturze 473 K wydzielają się węglowodory [11]. W zależności od warunków powstawania rozróżnia się dwa rodzaje kerogenu. Pierwszy, powstały w warunkach lądowych (umiarkowany dostęp tlenu, duży udział mikroorganizmów, dostateczna wilgoć) to kerogen humusowy wzbogacony w celulozę i ligninę. W wyniku przemian diagenetycznych i metamorficznych przeobraża się w węgiel kopalny. Drugi rodzaj

kerogenu powstaje w warunkach wodnych (brak dostępu tlenu, mały udział mikroorganizmów) to kerogen sapropelowy. Jest on uważany za początkowe stadium ropy naftowej [60].

W węglach kopalnych obserwuje się w miarę wzrostu stopnia metamorfizmu wzrost uporządkowania substancji węglistej [55, 83, 166, 167]. Zwęglaniu towarzyszy aromatyzacja. Tworzą się bloki "pakietów" zbudowanych z podstawowych elementów strukturalnych, którymi są płaskie sieci skondensowanych pierścieni aromatycznych. Są one "zszywane" bocznymi łańcuchami alifatycznymi. Tworzą się załączki grafitu. Sapropelity w porównaniu z węglami humusowymi są zbudowane z gęsto upakowanych alifatycznych cząstek o budowie łańcuchowej i niewielkiej domieszce struktur aromatycznych o małym stopniu skondensowania. Proces metamorfizacji substancji organicznej kończy się powstaniem grafitu [83]. Potencjalna intensywność twórczenia się ropy w danych typach skał czy osadów zależy od temperatury, zawartości i składu kerogenu (kerogen humusowy daje więcej gazu a mniej ropy w porównaniu z sapropelowym) oraz składu mineralnego otaczających skał - w węglanowych skałach ropa najczęściej ulega rozkładowi [60].

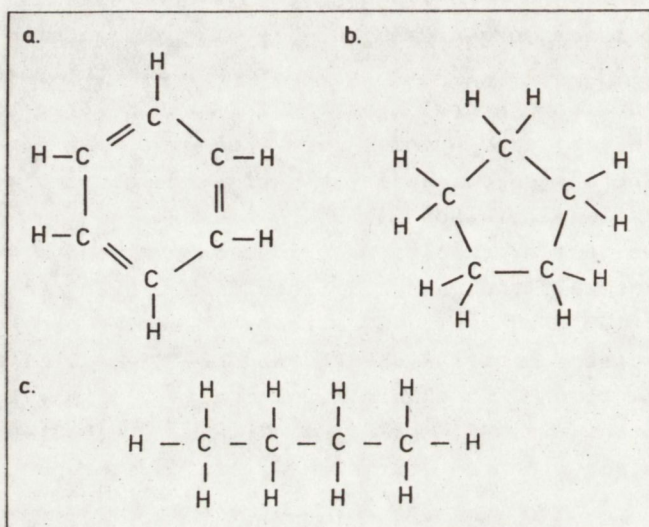
Ropa naftowa jest mieszaniną węglowodorów o zmiennym składzie chemicznym z domieszką tlenu, siarki, azotu oraz innych składników (np. Ni i V do 100 g/t) [11, 60]. Główne składniki ropy naftowej występują w ilościach: węgiel - 83-87%, wodór - 11-14%, siarka - 0,5-5%, azot - 0,11-1%, tlen < 2%, składniki mineralne (głównie krzemiany, chlorki, siarczany, Ca, Na, Mg, K, Fe, Al, N, V) - 0,01-0,05%. Węglowodory występujące w ropach naftowych należą do szeregów [11, 179] (rys. 13):

- parafinowego (alkany C_nH_{2n+2} np. metan, etan itd.),
- naftenowego (cykloalkany C_nH_{2n} , cykloparafiny),
- aromatycznego (areny C_nH_{2n-6} np. benzen, toluen, naftalen).

Procesy metamorficzne i związane z nimi destrukcja ropy naftowej, prowadzą do powstania substancji bitumicznych tzw. antraksolitów, o wysokim stopniu zmetamorfizowania przypominających pod wieloma względami antracyty. Są to czarne, węgliste substancje o muszlowym przełamie, stosunkowo wysokiej twardości (3-4 w skali Mohsa). Wśród nich wyróżnia się m.in. szungity. Są to najwyżej zmetamorfizowane substancje bitumiczne, w których zawartość C osiąga 94-99% oraz H - 1% [179]. Gęstość szungitów wynosi ok. 2 g/cm³. Charakteryzują się one dużą elektroprzewodnością. Nazwa szungit pochodzi od osady Szunga w rejonie jeziora Onega, gdzie występują w znacznych ilościach (rzędu mld ton) w skałach proterozoicznych.

W strukturach spotykanych w przyrodzie związków organicznych przeważają w obrębie molekuł wiązania kowalentne, a między molekułami, słabe wiązania Van der Waalsa [11]. Podstawowymi elementami cząsteczek organicznych są atomy węgla w trzech stanach walencyjnych: atom

węgla o hybrydyzacji sp^3 (we wszystkich łańcuchach nasyconych), sp^2 (w łańcuchach nienasyconych o wiązaniach podwójnych) oraz sp (w wiązaniach potrójnych) [51, 132, 192]. Przyjmuje się, [8, 61], że prototypem komórki diamentu są związki organiczne alifatyczne (rozgałęziony łańcuch węglowodorów) natomiast grafitu - aromatyczne, zawierające pierścienie atomów węgla. Stwierdzono również, że struktura adamantu ($C_{10}H_{16}$) dokładnie odpowiada elementarnej komórce diamentu [7, 8]. Energia wiązań C-C w organicznych molekułach z dokładnością 1-3%, a odległości międzyatomowe z 0,5% zgadzają się z odpowiednimi parametrami politypów węgla.



Rys. 13. Przykłady związków organicznych wchodzących w skład ropy naftowej [11]

- a/ wiązania aromatyczne (benzen),
- b/ wiązania naftenowe (cyklopentan),
- c/ wiązania alifatyczne (butan)

W substancjach organicznych zgromadzonych w osadach lub skałach tworzą się wolne rodniki np. H^+ , CH_3^+ , $C_2H_5^+$ [157]. Istnieją trzy przyczyny tworzenia się rodników: 1/ pochłonięcie energii zewnętrznej przez macierzystą molekułę (promieniowanie jonizujące np. promieniowanie kosmiczne, obecność pierwiastków promieniotwórczych), 2/ indukowanie rodników przez odrębną molekułę jak np. katalizatory Fe, Ni, Co, NO i inne, 3/ przeniesienie elektronu spowodowane ruchami skorupy ziemskiej, wyładowaniami atmosferycznymi, zachodzącymi reakcjami chemicznymi, parowaniem itp. Wolne rodniki określa się jako grupę związanych chemicznie jonów o nieskompensowanych spinach. W molekułach złożonych znajdują się one w centrach aktywnych. Ich podstawową cechą jest duża reaktywność chemiczna oraz stosunkowo krótki czas

życia w stanie wolnym [79, 157, 176]. Stwierdzono, że np. polimeryzacja etylenu bez wolnych rodników zachodzi w temperaturze 473 K i pod ciśnieniem 0,2 GPa dając produkt o gęstości 0,92 g/cm³ i temperaturze topnienia 386 K. Tymczasem pod wpływem promieniowania gamma γ otrzymuje się polietyleny w normalnej temperaturze i pod ciśnieniem 1 MPa o gęstości 0,95 g/cm³ i temperaturze topnienia 403 K [176]. Jest to przykład, jak wielką rolę w reakcjach chemicznych odgrywa obecność wolnych rodników.

Należy dodać, że drobnodispersyjne układy, w skład których wchodzi substancje bitumiczne i węgliste, występują powszechnie w materii planetarnej, także pozaziemskiego pochodzenia (materia meteoryczna, księżycowa). Nawet w skałach, które przeszły wielokrotną wymianę składników chemicznych można odnaleźć wyraźne formy biogenicznego pochodzenia [178, 179].

6. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Z analizy termodynamicznej równowagi diamentu z różnymi materiałami węglowymi (monokrystaliczny grafit, węgiel pirolityczny, węgiel szklisty i koks) wynika, że obszar ciśnień i temperatur, w którym możliwe jest tworzenie się diamentu, najwęższy jest dla grafitu. Dla węgla szklistego i kosku równowaga z diamentem urealnia się już przy normalnym ciśnieniu [194]. Temperatura równowagi dla układu węgiel szklisty-diament przy ciśnieniu równym zero wynosi 940 K, jednakże trwałą formą przy takich parametrach T-P jest grafit i przejście fazowe, z teoretycznego punktu widzenia, powinno prowadzić do powstania z węgla szklistego w pierwszej kolejności grafitu. Dotyczy to układu niekatalizowanego żadnymi czynnikami dodatkowymi.

Z rozważań termodynamicznych wynikają następujące równania warunków równowagi diamentu z grafitem i węglem szklistym prawdziwe dla ciśnień powyżej 2 GPa:

$$\text{- dla monokryształu grafitu } P = (2,7 \cdot 10^{-3})T + 0,6 \text{ GPa} \quad /1/$$

$$\text{- dla węgla szklistego } P = (2,5 \cdot 10^{-3})T - 2,1 \text{ GPa} \quad /2/$$

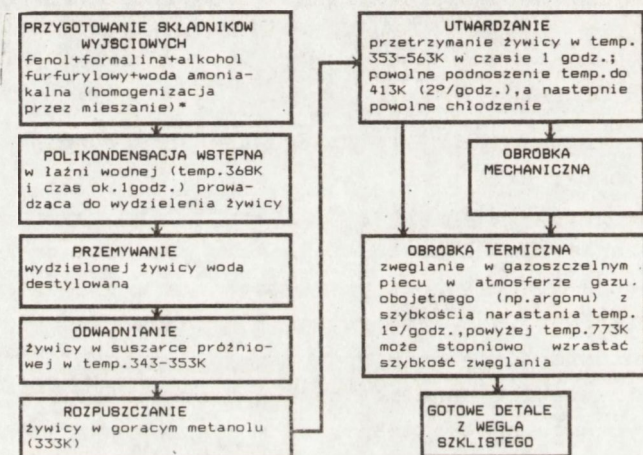
gdzie T jest temperaturą w skali Kelvina.

Z powyższych równań można wyliczyć, że np. przyjmując zakres temperatur równy 2000 K, w przypadku grafitu jako materiału wyjściowego do procesu syntezy diamentu, należy przyłożyć ciśnienie równe 6,0 GPa, a dla węgla szklistego zaledwie 2,9 GPa (dwukrotnie niższe).

Uwzględniając, że dla wzrostu kryształów diamentu o rozmiarach powyżej 0,5 mm najbardziej odpowiedni jest grafit o mniejszym stopniu uporządkowania struktury [128, 129], w oparciu o wzór /2/ założono próby uzyskania diamentów ze zwęglonej substancji organicznej stosując znacznie niższe, niż w warunkach przemysłowej syntezy, ciśnienia.

6.1. Przygotowanie prekursora organicznego jako źródła węgla w syntezie diamentu

Do badań eksperymentalnych przygotowano polimer węglowy zwany "węglem szklistym" uzyskiwany przez powolne uwęglanie żywicy fenolowo-formaldehidowej (rys. 14). Materiał ten, zależnie od przeznaczenia, może być zwęglany do różnego zakresu temperatur, Ogrzewając kawałki żywicy fenolowo-formaldehidowej w piecu gazoszczelnym z przepływem gazu obojętnego, z bardzo powolnym narastaniem temperatury, otrzymujemy kawałki litego węgla o połysku szklistym, twardości 6,5 w skali Mohsa oraz większej od grafitu i diamentu odporności na kwasy i zasady, ogniotrwałego, podobnie do grafitu, do wysokich temperatur.



* proporcja zmienna zależnie od potrzeb [17]

Rys. 14. Schemat otrzymywania węgla szklistego z żywicy fenolowo-formaldehidowej

Tworzywo węglowe o strukturze szklistej powstaje w tym procesie dzięki powolnemu rozkładowi spolimeryzowanej żywicy z oddaniem składników niewęglowych, głównie wodoru, i utrzymaniem silnych wiązań węglowych C-C w postaci bezładnie związanych w przestrzeni łańcuchów. Proces rozkładu wiązań C-H w żywicy można przyspieszyć promieniowaniem jonizującym, które uwalniając atomy wodoru tworzy gazowy wodór lub wolne rodniki wodorowe H^+ katalizujące dalszy proces. W zaktywowanych miejscach pozostałych po wodorze formują się wiązania C-C zagęszczające strukturę w sposób bezładny - powstaje monopierwiastkowy polimer węglowy.

Badania węgla szklistego zwęglanego do różnych zakresów temperatur metodą EPR przeprowadzone w Uniwersytecie M. Kopernika w Toruniu, wykazały, że zrywanie wiązań C-H w zwęglanej żywicy związane z ułatwianiem się wodoru rozpoczyna się w temperaturze 623 K i trwa do tempera-

tury 1473 K, tj. do momentu pełnego odwodornienia. Przyjmuje się, że do temperatury 923 K w strukturze tworzącego się podczas procesu zwęglania węgla szklistego istnieją wiązania typu sp^3 powstałe z zerwanych wiązań C-H. W temperaturze 923 K stwierdzono również maksimum koncentracji wolnych rodników wewnątrz struktury tworzywa powstałych na skutek ulatniania się wodoru [17]. Zwęglanie do temperatury 1073 K powodowało występowanie głównie wiązań typu sp^3 między atomami węgla natomiast na brzegach tworzących się wstążek grafitopodobnych stwierdzono reszkowe wiązania typu sp^3 . Należy podkreślić, że wolne rodniki utworzone wewnątrz struktury zwęglanego materiału posiadają znacznie dłuższy żywot, niż powstałe na jego powierzchni [136, 137, 157].

Węgiel szklisty jest półprzewodnikiem amorficznym, dla którego koncepcja dozwolonych pasm energetycznych oraz pasm wzbronionych jest utrzymana. Trudności dotyczą ścisłego zdefiniowania linii brzegowych tych pasm. Podczas pirolizy, na skutek zrywania wiązań sp^3 i tworzenia sp^2 uwalniane elektrony biorą udział w przenoszeniu ładunku stając się tzw. "wewnętrzne nośniki ładunku". Gęstość tych ładunków zależy do temperatury pirolizy. Im wyższa tym wyższe przewodnictwo, stąd konieczne jest choć częściowe zrywanie wiązań w obrębie jego struktury jeśli ma stanowić prekursor źródła węgla dla tworzenia krystalicznej struktury diamentu w procesie jego statycznej syntezy. Właściwości fizyczne węgla szklistego stosowanego powszechnie w handlu (temperatura pirolizy 2000 K) przedstawia tabela 6.

Tabela 6. Właściwości fizyczne handlowego węgla szklistego [137]

Parametry	Wartości
Gęstość	1,5 g/cm ³
Porowatość	0,2-0,4
Twardość w skali Mohsa	5-6
Opór elektryczny ^{1/}	35-50x10 ⁻⁴ Ω x cm
Przewodnictwo cieplne	3-4 kcal/m x h x °C
^{1/} Opór elektryczny gwałtownie maleje w przedziale temperatury pirolizy 573 K + 973 K	

Do badań eksperymentalnych wytypowano węgiel szklisty zwęglony do trzech różnych temperatur końcowych: 923 K, 1073 K i 1273 K. Wykonano lite krążki na wzór krążków grafitowych stosowanych w tradycyjnej metodzie przemysłowego otrzymywania diamentu syntetycznego oraz większe, które później poddano procesowi kruszenia i mielenia celem uzyskania proszku.

Stosowany w badaniach węgiel szklisty wykazuje strukturę bezpostaciową typu szklistego (rys. 15). Obraz jego mikrostruktury jest zbieżny ze schematycznym obrazem morfologii semikrystalicznego polimeru (rys. 16).

6.2. Przebieg eksperymentów

Opisany wyżej węgiel szklisty zastosowano w procesie statycznej syntezy diamentu w miejsce powszechnie stosowanego grafitu. W eksperymentach wykorzystano prasy Quintus QRD-18 firmy ASEA (rys. 17) zainstalowane do przemysłowej produkcji diamentu w Filii Centrum Naukowo-Produkcyjnego Materiałów Elektronicznych w Osiecażach koło Myślenic. W prasach tych używana jest kamera Halla typu "Belt" (rys. 4,17b) oraz wsad do syntezy złożony z naprzemian ułożonych krążków grafitu i kobaltu. Pełny cykl procesu syntezy diamentu w warunkach przemysłowych zachodzi w czasie 23 minut przy ciśnieniu około 6 GPa i temperaturze około 1970 K. Proces sterowany jest automatycznie w oparciu o karty programowe temperatury i ciśnienia.

W syntezach eksperymentalnych węgiel szklisty stosowany był w formie litych krążków dokładnie zastępujących krążki grafitowe (rys. 18a) oraz w postaci sproszkowanej. W drugim przypadku proszek wymieszano z proszkiem kobaltu umieszczając mieszankę w piecyku grafitowym (rys. 18b). Warunki ciśnieniowo-temperaturowe założonych eksperymentów zestawiono w tabeli 7. We wszystkich przypadkach zastosowano kobalt jako katalizator-roztwarzacz.

Tabela 7. Wartości ciśnienia i temperatury stosowane w próbach syntezy diamentu z węgla szklistego o różnej końcowej temperaturze zwęglania

Oznaczenia próbek	Temperatura końcowa zwęglania [K]	Warunki syntezy		Postać węgla szklistego
		T ^{1/} [K]	P ^{1/} [GPa]	
1a	1273	1970	6,0	lity
2b	1273	1970	3,8	lity lub proszek
3c	1273	2170	3,8	lity lub proszek
4a	1073	1970	6,0	lity
5b	1073	1970	3,8	lity lub proszek
6c	1073	2170	3,8	lity
7a	923	1970	6,0	lity
8b	923	1970	3,8	lity lub proszek
9c	923	2170	3,8	lity

^{1/}dane szacunkowe wyliczone z karty programowej

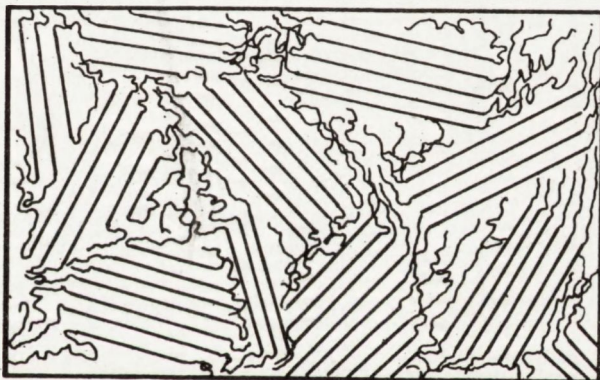
Z tabeli 7 wynika, że w eksperymentach dla każdego rodzaju węgla szklistego przyjęto trzy różne układy warunków procesowych przy zachowaniu niezmiennego czasu pełnej syntezy, tj. 23 minut:

a/ warunki normalnej syntezy produkcyjnej (T ok. 1970 K i P ok. 3,8 GPa) - rys. 19a;

<http://rcin.org.pl>

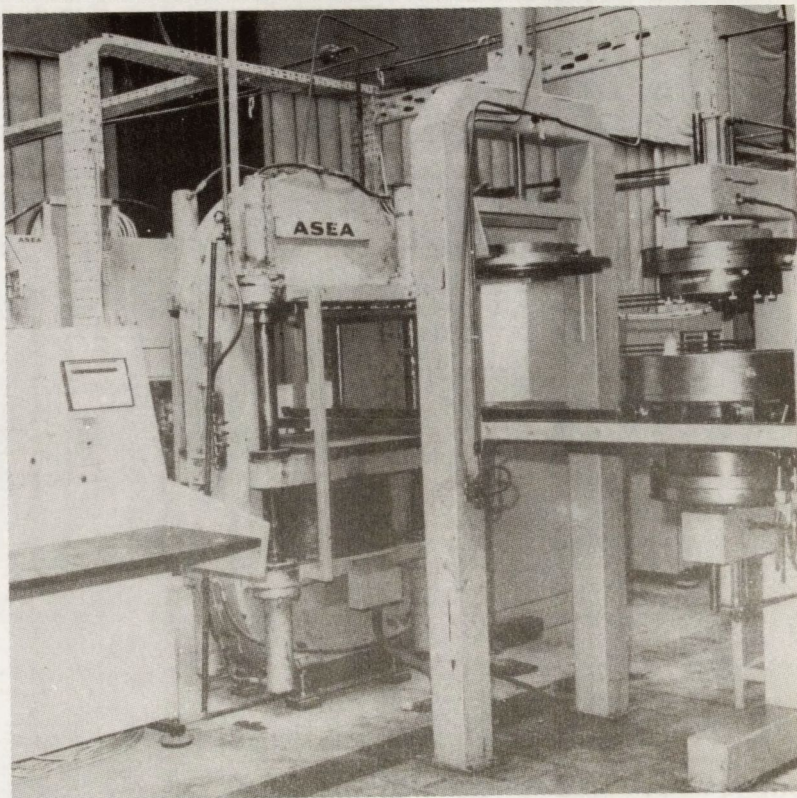


Rys. 15. Struktura węgla szklanego zastosowanego do otrzymania diamentów w niższych ciśnieniach (SEM, Sztokholm University)

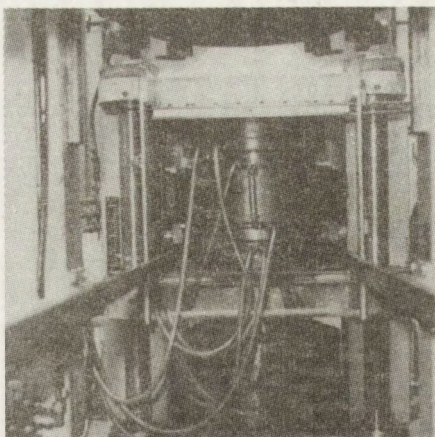


Rys. 16. Schematyczny obraz mikrostruktury semikrystalicznego polimeru [52]

a)



b)



c)

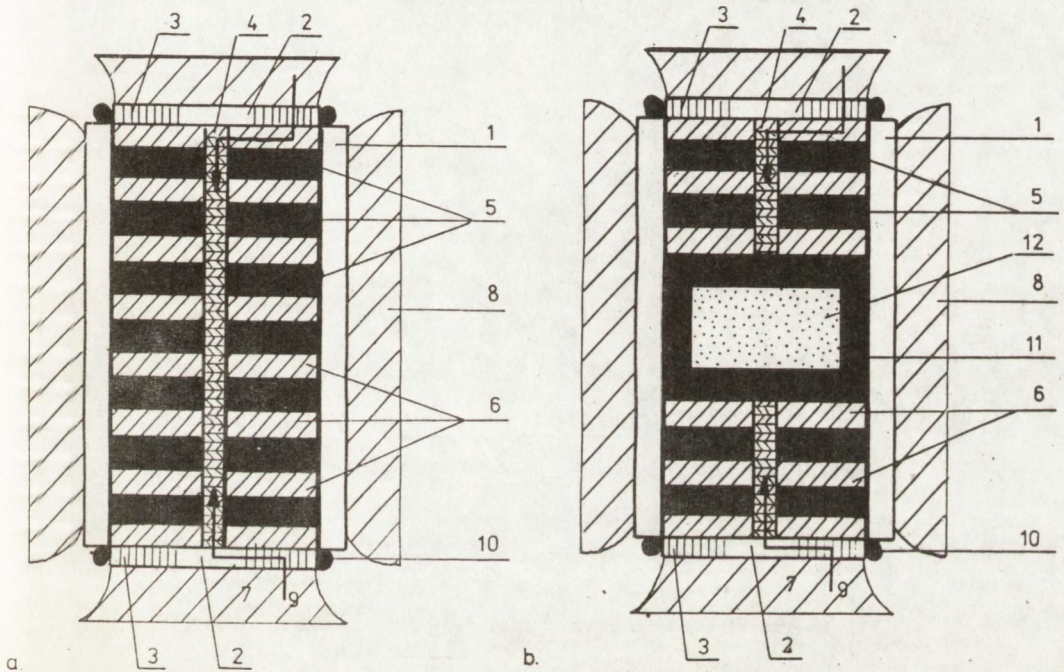


Rys. 17. Wysokociśnieniowe prasy Quintus QRD-18 firmy ASE A stosowane w badaniach eksperymentalnych na węglu szklistym.
a/ widok ogólny prasy, b/ kamera Halle typu Belt przygotowana do syntezy, c/ wypraska po syntezie

b// warunki, w których temperatura była identyczna jak przy syntezie produkcyjnej, a ciśnienie niższe o ok. 40% (T ok. 1970 i P ok. 3,8 GPa) - rys. 19b;

c// warunki, w których temperatura była podwyższona w stosunku do stosowanej przy produkcji diamentu o ok. 10%, a ciśnienie niższe o ok. 40% (T ok. 2170 K i P ok. 3,8 GPa) - rys. 19c.

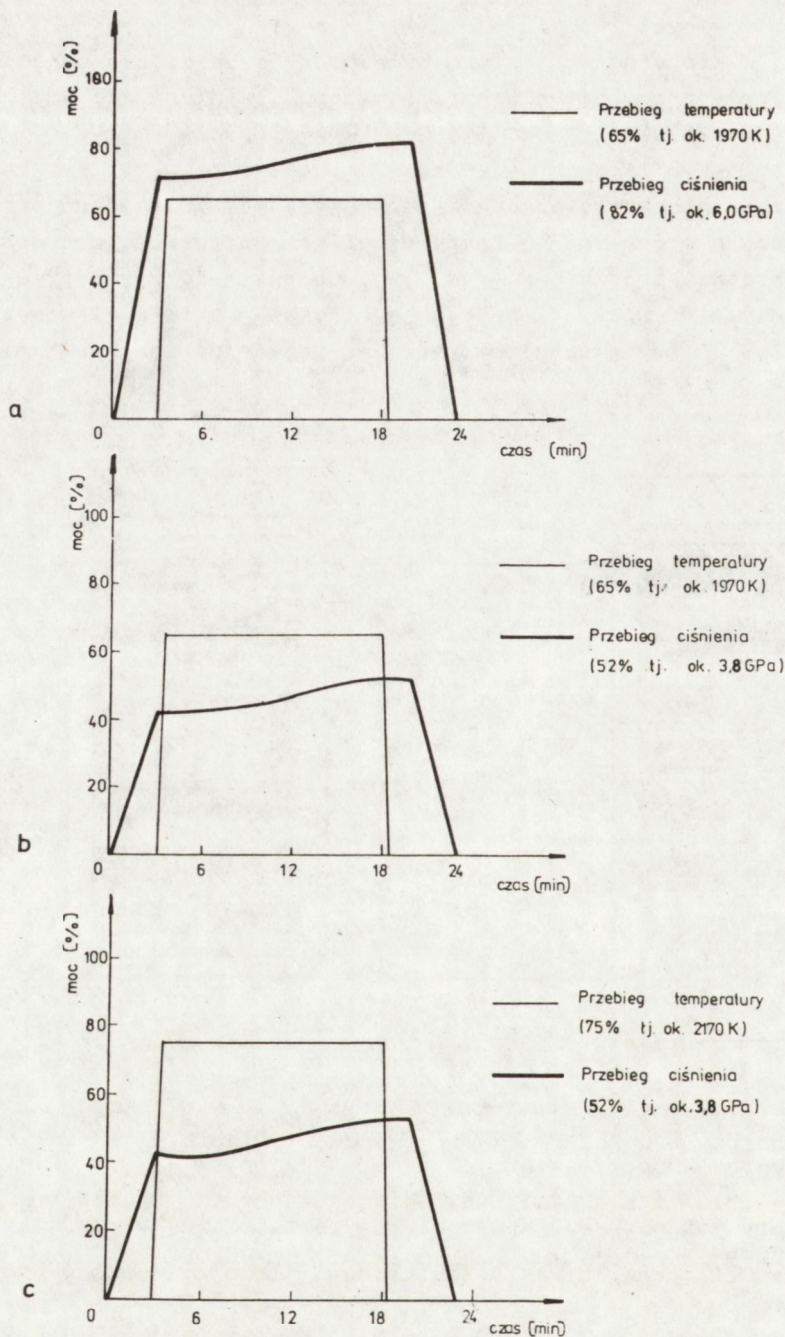
Podawanie przybliżonych wartości ciśnienia i temperatury jest wynikiem korzystania w syntezach eksperymentalnych z urządzeń przemysłowych, w których stosowane są karty programowe przeliczające wartości T i P na wartości procentowe (rys. 19). Korzystanie z urządzeń przemysłowych miało również i inną ujemną stronę - wartość ciśnienia szacowana na 3,8 GPa była najniższą możliwą do zastosowania bez zmiany



Rys. 18. Sposoby wypełnienia komory wysokociśnieniowej w czasie syntez eksperymentalnych

- a/ stosowany dla litego węgla szklistego (identyczny schemat wypełnienia komory jak w przemysłowym otrzymywaniu diamentu); grafit zastąpiony węglem szklistym,
 b/ stosowany dla proszku węgla szklistego (ulokowanie piecyka grafitowego)

1 - cylinder wytoczony z litego pirofyllitu, 2 - pastylki pirofyllitowe izolujące ciepłno robocze powierzchnie tłoków, 3 - stalowe pierścienie kontaktowe podtrzymujące pastylki z pirofyllitu, 4 - centralny trzpień stalowy (konstrukcyjno-grzewczy), 5 - płytki grafitowe, 6 - płytki kobaltowe, 7 - tłok z węglika, 8 - pierścien z węglika, 9 - droga ogrzewania elektrycznego, 10 - uszczelka gumowa, 11 - piecyk grafitowy, 12 - mieszanina sproszkowanego węgla szklistego i kobaltu



Rys. 19. Przebieg ciśnienia i temperatury według kart programowych w czasie trwania eksperymentów:

- a/ warunki normalnej syntezy przemysłowej,
 b/ warunki minimalnego ciśnienia i niezmięnionej temperatury,
 c/ warunki minimalnego ciśnienia i zwiększonej temperatury

<http://rcin.org.pl>

programu. Przeprowadzenie badań w warunkach jeszcze niższych ciśnień bez naruszania warunków produkcyjnych zakładu było nierealne. Eksperymenty takie należy w przyszłości przeprowadzić, gdyż jak wynika z równań termodynamicznych, ciśnienie jeszcze można znacznie obniżyć. Zaletą natomiast jest szansa opracowania syntezy diamentów metodą stałą na skalę przemysłową w znacznie niższych ciśnieniach niż obecnie stosowane bez konieczności przeprogramowania urządzeń sterujących.

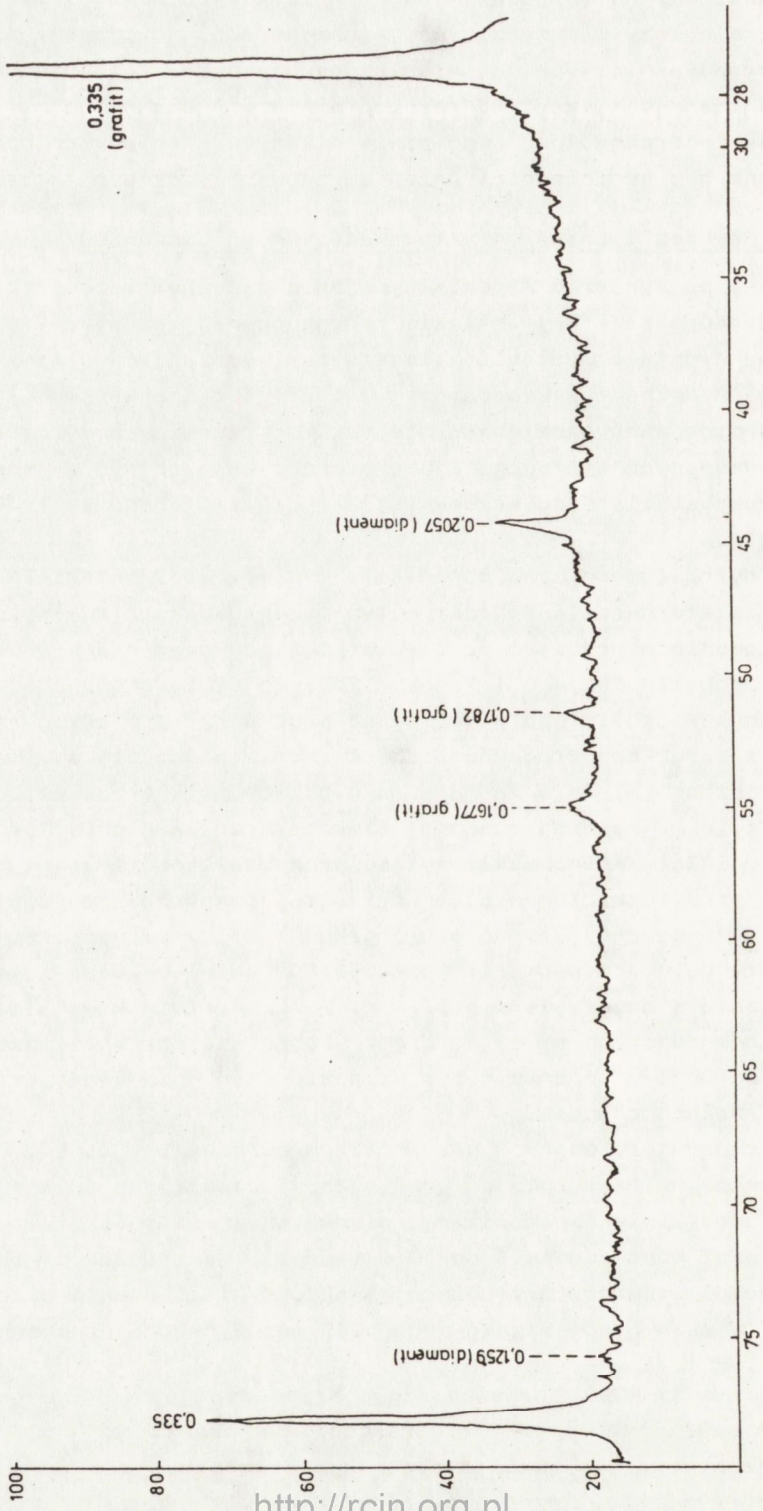
6.3. Wyniki syntez i charakterystyka uzyskanych diamentów

Wydzielony po syntezie materiał, przed chemicznym rozbiorem frakcyjnym, poddano proszkowej analizie rentgenowskiej na dyfraktometrze typu Dron na Wydziale Geologii (Uniwersytet Warszawski) oraz w kamerze Guiniera w Arrhenius Laboratory (Uniwersytet Sztokholmski). W obu przypadkach stosowano promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$. W analizach dyfraktrycznych wykonanych w Szwecji, jako wzorzec wewnętrzny, zastosowano proszek monokrystalicznego krzemu (Si) krystalizującego w strukturze typu diamentu.

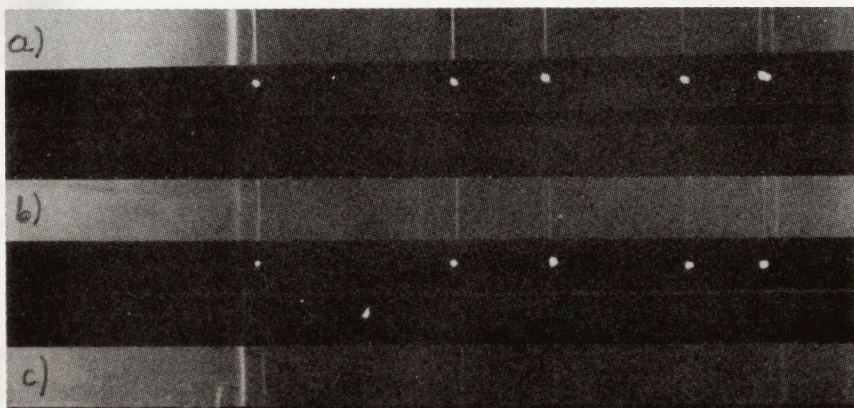
Analiza dyfraktryczna pospółki z syntezy (tj. materiału węglowego i katalizatora-roztwarzacza, w tym przypadku kobaltu) wykazała obecność diamentu w próbkach 6c i 9c oraz ślady diamentu w próbkach 5b i 8b. W próbkach 1a, 4a i 7a oraz 2b i 3c stwierdzono całkowite przejście węgla szklanego w grafit heksagonalny. W próbkach syntetyzowanych w warunkach produkcyjnych, tj. przy ciśnieniu ok. 6,0 GPa (próbki oznaczone 1a, 4a i 7a) oraz w próbkach, w których użyto węgla szklanego o najwyższej końcowej temperaturze zwęglania (próbki oznaczone 2b i 3c) węgiel szklany nie przeszedł spodziewanej transformacji do struktury diamentu. Na dyfraktogramach obserwuje się wyłącznie rozmyte halo dyfuzyjne około pików 0,2057 z pełnym przekształceniem reszty polimeru w grafit (pik 0,3350). Nie wyklucza to możliwości istnienia w materiale węglowym niezwykle małych krystalitów o średnicach mniejszych od 10 nm ale i nie potwierdza możliwości otrzymania zarodków diamentu w tym układzie ciśnieniowo-temperaturowym krótkotrwałego procesu.

W próbkach syntetyzowanych przy niższym ciśnieniu (5b, 8b, 6c i 9c) otrzymano, niezależnie od grafityzacji całej masy polimeru węglowego, wyraźne linie mineralizacji diamentowej (piki 0,2057 i 0,1260 o intensywności odpowiednio 5 do 10 i 1 do 2). Maksymalną mineralizację uzyskano dla temperatury wyższej o ok. 10% i ciśnienia niższego o ok. 40% w stosunku do warunków produkcyjnych (próbki oznaczone 9c i 6c) rys.(20).

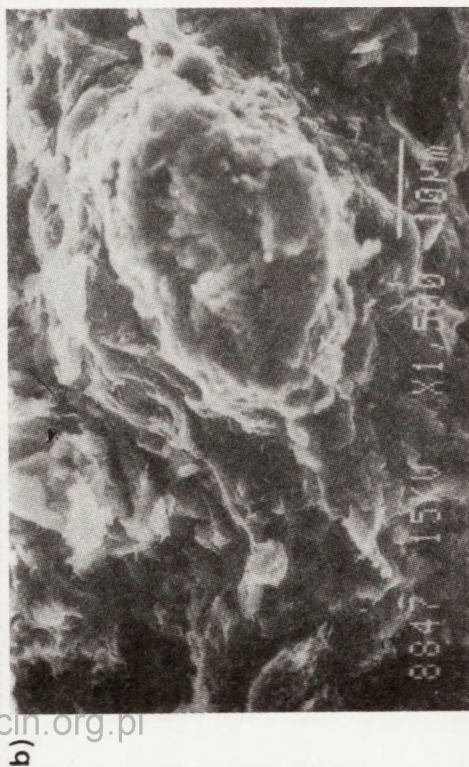
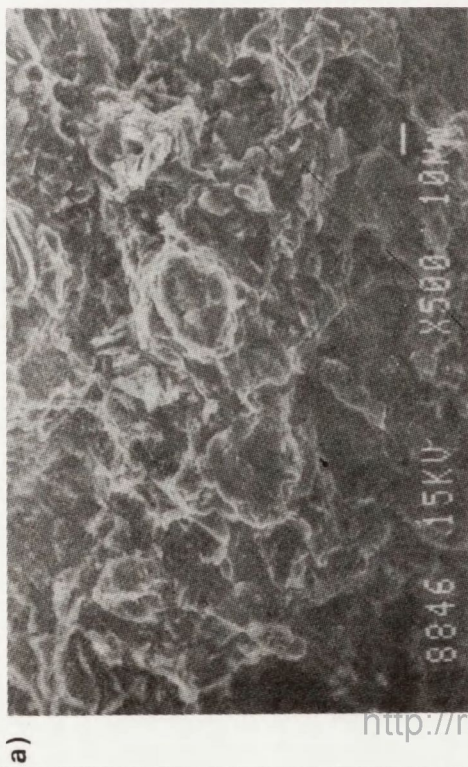
Dyfraktogramy ze wzorcem wewnętrznym krzemowym potwierdziły przebudowę węgla szklanego w grafit heksagonalny (próbki oznaczone 1a, 4a i 7a), nie wykazały natomiast obecności diamentu w próbkach 2b, 5b, 3c i 6c (rys. 21). Pozostałe próbki nie były badane tą metodą.



Rys. 20. Dyfraktoqram pospółki po syntezie próbki 6c (Dron, Cuk α , Wyd. Geologii U.W.)

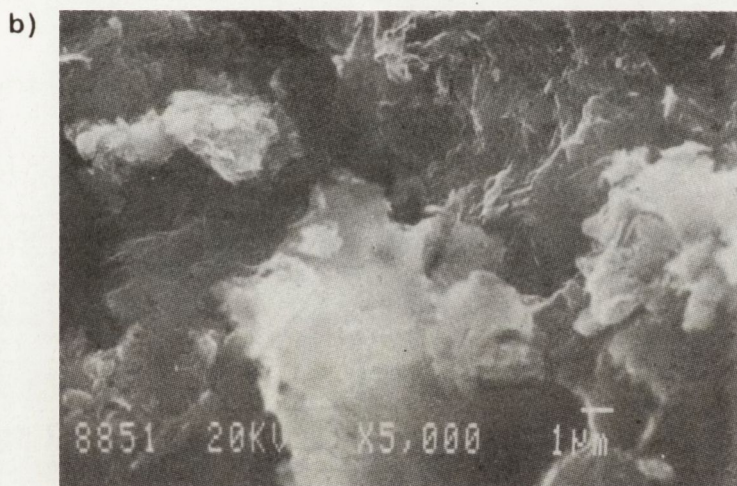
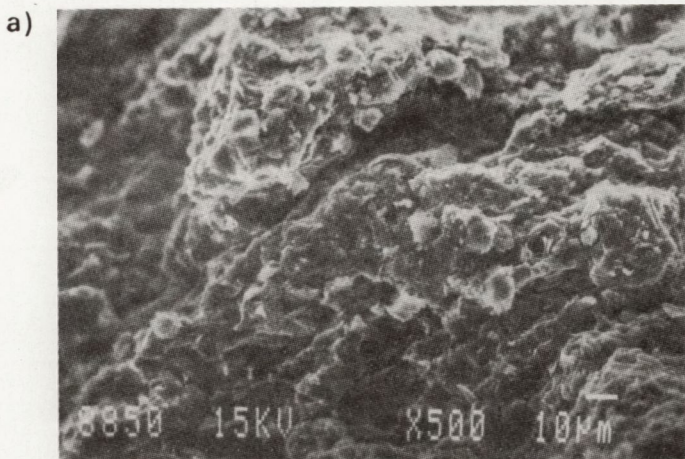


Rys. 21. Dyfraktogramy ze wzorcem wewnętrznym krzemowym potwierdzające przebudowę węgla szklanego w grafit heksagonalny: a/ próbka 1a, b/ próbka 2b, c/ próbka 6c

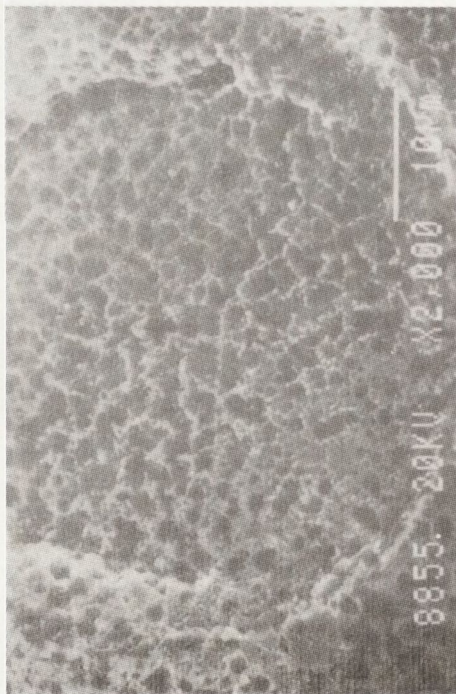
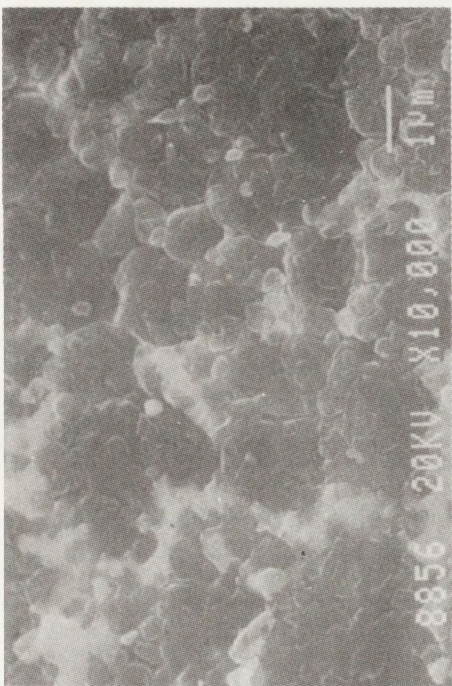
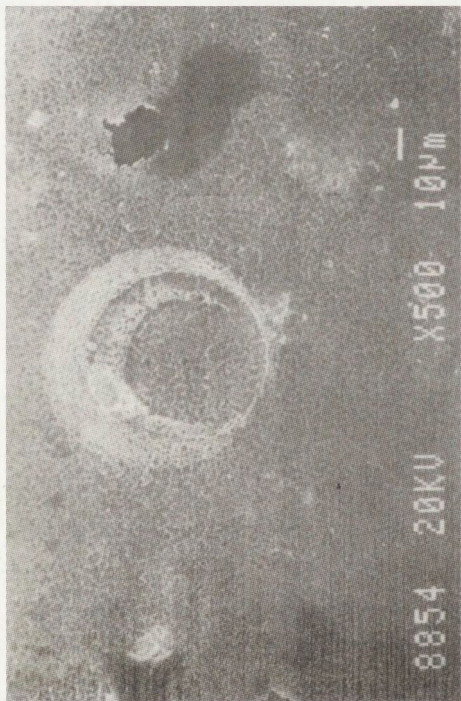


Rys. 22. Węgiel szklisty lity (końcowa temperatura zwęglania 1073 K) po syntezie w warunkach: T ok. 1970 K, P ok. 3,8 GPa (SEM, Sztokholm University) [Próbka 5b]:

a/ pow. 500X, b/ pow. 1500X, c/ pow. 10 000X, d/ pow. 65 000X



Rys. 23. Węgiel szklisty lity (końcowa temperatura zwęglania 1073 K) po syntezy w warunkach: T ok. 2170 K, P ok. 3,8 GPa (SEM, Sztokholm University)[Próbka 6c]; a/ pow. 500X, b/ pow. 5000X



a)

c)

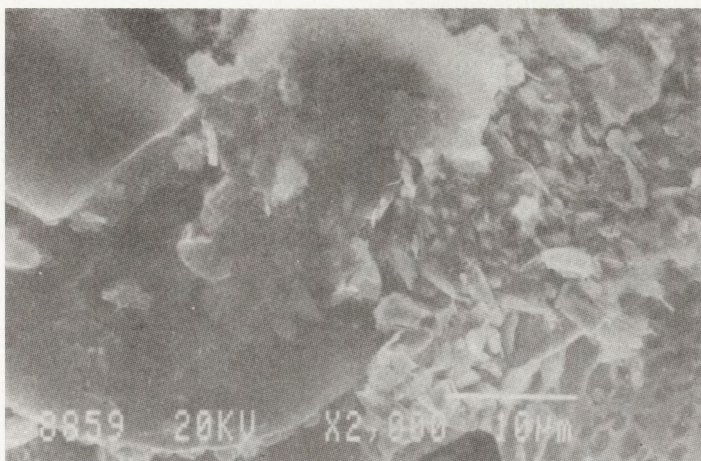
b)

d)

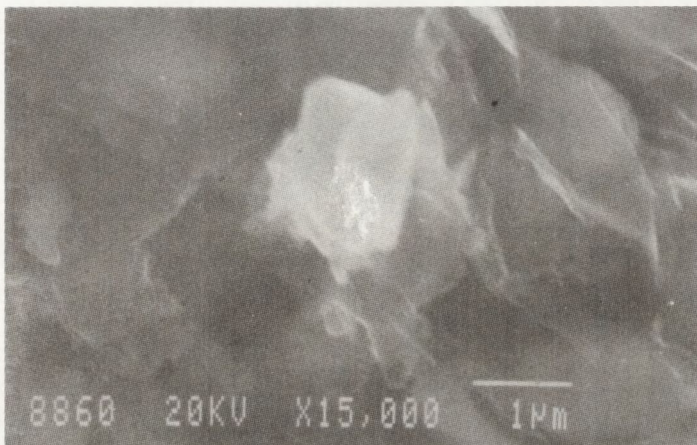
Rys. 24. Węgiel szklisty (temperatura końcowa zwęglania 1273 K) po syntezie w warunkach: T ok. 1970 K, P ok. 3,8 GPa (SEM, Sztokholm University) [Próbka 2b]:

a/ pow. 500X, b/ pow. 2000 X, c/ pow. 10 000X, d/ pow. 50 000X

a)



b)

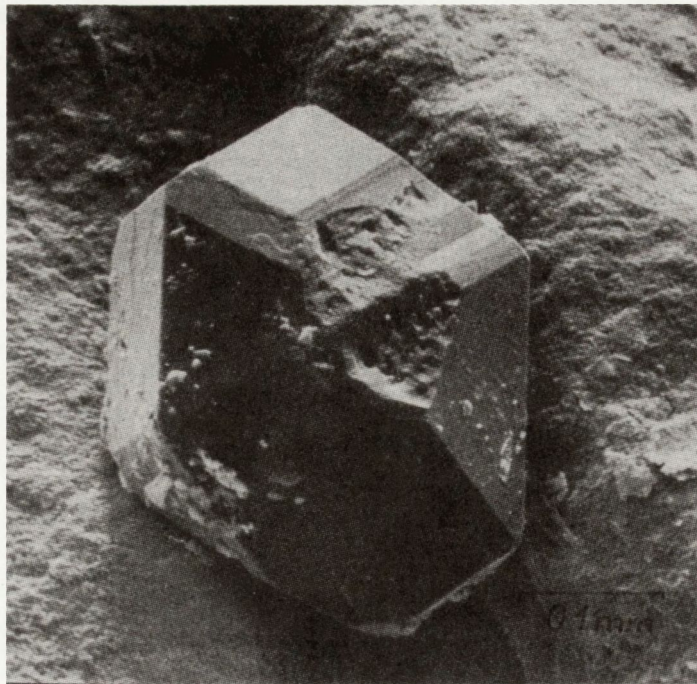


c)

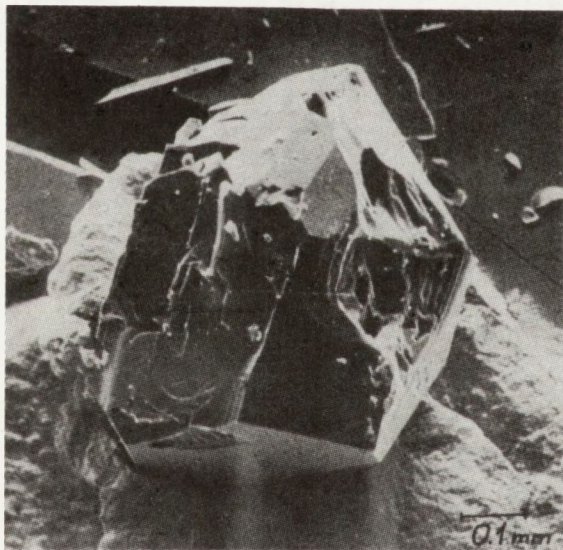


Rys. 25. Węgiel szklisty sproszkowany, końcowa temperatura zwęglania 1273 K, po syntezie w warunkach: T ok. 1970 K, P ok. 3,8 GPa (SEM, Sztokholm University) [Próbka 2b];
a/ pow. 2000X, b/ pow. 15 000X,
c/ pow. 100 000X

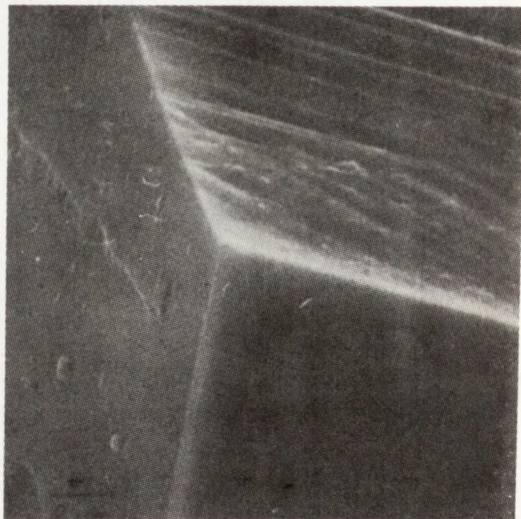
a)



b)

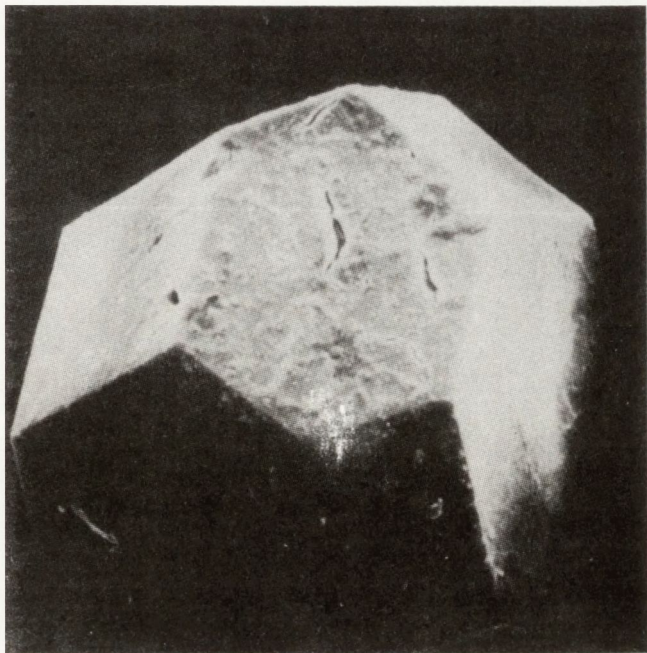


c)



Rys. 26. Kubooktaedryczne kryształy diamentu wypreparowane z próbki 6c i 9c obserwowane w mikroskopie scanningowym Cambridge (OBR "Cebet" Warszawa):

a/ wielkość ok. 0,3 mm, b/ wielkość ok. 0,7 mm,
c/ obraz wykształconych krawędzi okazu z fot. a



Rys. 27. Romboedryczne kryształy diamentów o wielkości ok. 0,1 mm wypreparowane z próbek 6c i 9c o bardzo dobrze wykształconych krawędziach obserwowane w mikroskopie scanningowym Cambridge (OBR "Cebet", Warszawa)

Niestwierdzenie obecności diamentu wiązać należy ze zbyt małą jego zawartością, głównie w postaci zarodkowej. Stwarza to sytuację, w której łatwo wybrać do analizy fragment pospółki pozbawiony fazy diamentowej.

Badania pospółki po syntezie przeprowadzone w scanningowej mikroskopii rentgenowskiej firmy Jeol w Arrhenius Laboratory wykazały zróżnicowanie próbek po syntezie, potwierdziły jej niejednorodność oraz obecność mikrokryształów diamentu.

W próbce 5b syntetyzowanej z litego węgla szklanego zwęglanego do temperatury 1073 K stwierdzono pojedyncze mikrokryształy diamentu o wymiarach około 4 μm (rys. 22a, b) oraz 0,8 μm (rys. 22c, d).

W próbce 6c syntetyzowanej z litego węgla szklanego również zwęglanego do temperatury 1073 K także stwierdzono obecność pojedynczych mikrokryształów diamentu o wymiarach do 10 μm jednak w wyraźnie większej ilości (rys. 23a, b).

W próbce 2b syntetyzowanej w sposób odmienny od omówionych wyżej - wsad proszkowy w mikropiecyku grafitowym - stwierdzono w mikroskopie scanningowym jednorodny materiał zgrafityzowany (rys. 24a) z mikroobszarami o odmiennej, sferoidalnej strukturze (rys. 24b). W tych mikroobszarach, przy znacznym powiększeniu (rys. 24c) obserwuje się bardzo drobną, drobniejszą niż w syntezach z litego węgla szklanego, mineralizację diamentową. Kryształy diamentu w tych obszarach osiągają wielkości ok. 100 nm (rys. 24d). W pozostałym tle, stanowiącym zdecydowaną większość próbki, sporadycznie spotyka się większe kryształy o wymiarach do 1 μm (rys. 25a, b, c).

Wypreparowane w typowym procesie rozdrabniania, frakcjonowania i oczyszczania chemicznego diamentu z próbek 6c i 9c osiągają wymiary analogiczne jak uzyskiwane w syntezach klasycznych na materiale grafitowym. Na rys. 26a, b przedstawiono kryształy diamentu o wymiarach ok. 0,3 mm i ok. 0,7 mm. Obserwowane kryształy wykazują pokrój kubo-oktaedryczny, posiadają miejscami bardzo dobrze wykształcone krawędzie (rys. 26c) i, w odróżnieniu od syntetyzowanych tradycyjnie, są bezbarwne. Obserwacje mikroskopowe wskazują, że kryształy te posiadają niedobudowane niektóre krawędzie, a nawet miejscami i ściany. Wskazuje to, na przerwanie procesu rozrostu kryształów w czasie syntezy. Mniejsze kryształy (wielkość ok. 0,1 mm) o pokroju romboedrycznym (rys. 27) wykazują doskonale wykształcone krawędzie.

Reasumując diamenty uzyskano w próbkach 2b (lita oraz proszek), 5b (lita i proszek), 6c (lita), 8b (lita i proszek) i 9c (lita). Nie zaobserwowano diamentu w próbkach 1a, 3c, 4a i 7b. Najlepsze wyniki stwierdzono dla próbek 6c i 9c, tj. wykorzystując prekursor węglowy zwęglany do zakresu niższych temperatur (923 K i 1073 K) przy jednoczesnym zastosowaniu możliwie najniższych ciśnień (ok. 3,8 GPa).

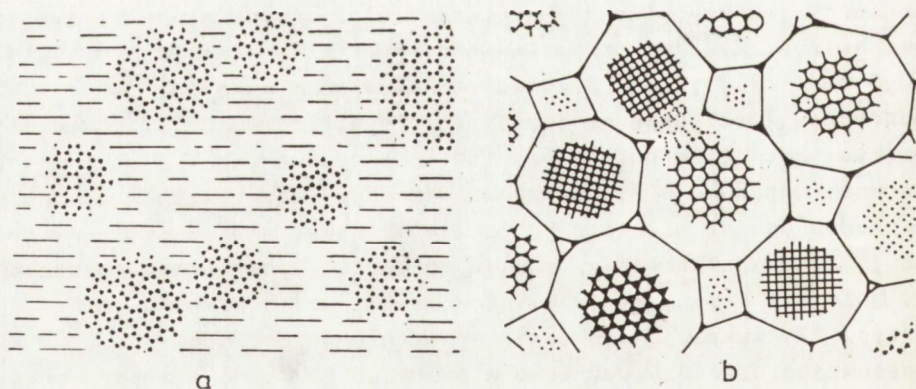
7. DYSKUSJA WYNIKÓW

Monopierwiastkowy polimer węglowy posiada strukturę bezpostaciową typu szklistego. Można zatem założyć, że będzie się on zachowywał w warunkach procesowych podobnie do znanych układów szklistych.

Zgodnie z nową koncepcją budowy szkła [49] składa się ono z pewnej ilości wielościanów podstawowych - struktronów, sprzężonych w trwałą sieć polimeryczną, która w zależności od warunków termodynamicznych i termokinetycznych ulega uporządkowaniu zwanemu odszkleniem (rys. 28). Struktrony, inaczej zwane klusterami, mogą tworzyć układ szklisty zgodnie z teorią "naprężonych klusterów mieszanych" [48] wówczas, gdy:

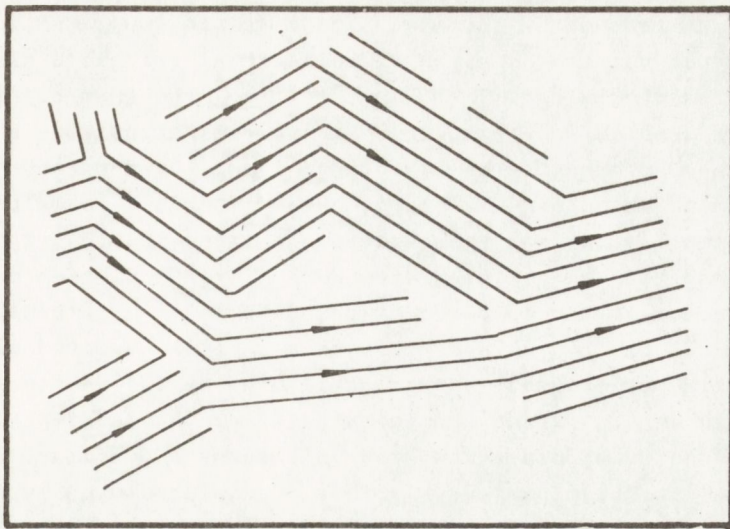
- w układzie występują co najmniej dwie odmiany polimorficzne w stanie śladowych (wielkości nanometryczne) ciał stałych;
- odmiany polimorficzne nie mogą tworzyć między sobą powierzchni rozdziału faz o małym poziomie naprężeń;
- wytrzymałość wiązań w polimorfach jest wysoka, ale odnośne stałe sprężystości małe.

Zastosowanie monopierwiastkowego polimeru węglowego spełnia powyższe warunki. Na skrzyżowaniu łańcuchów węglowych może bowiem zawierać, powstałe w wyniku wysokotemperaturowego uwęglania, nanometrycznej wielkości zarodki klusterowe - lonsdaleitu i dwóch odmian polimorficznych grafitu. Układ taki przez analogię do szkieł krzemianowych, siarczkowych i metalicznych może ulegać, pod wpływem zmiany warunków termodynamicznych, spontanicznej dewitryfikacji postępującej od klusterów stanowiących zarodki krystalizacji. Na kontakcie klusterów o odmiennej strukturze mogą powstawać połączenia struktur różnorodnych. Obecność w takim układzie wolnych rodników katalizuje proces.

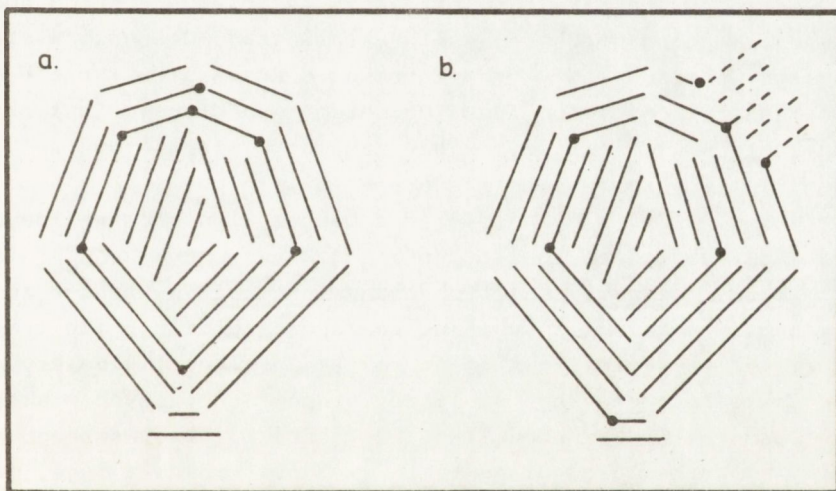


Rys. 28. Budowa szkła [49]:

a/ klustery różnych polimorfów fazy szkłotwórczej w obrębie tworzywa szklistego,
b/ odszklenie układu pod wpływem zmiany warunków termodynamicznych układu powoduje rozrost klusterów do kryształitów z możliwością wzrostów kryształitów o odmiennej strukturze krystalicznej



Rys. 29. Schemat ułożenia krystalitów polikrystalicznego grafitu [52]



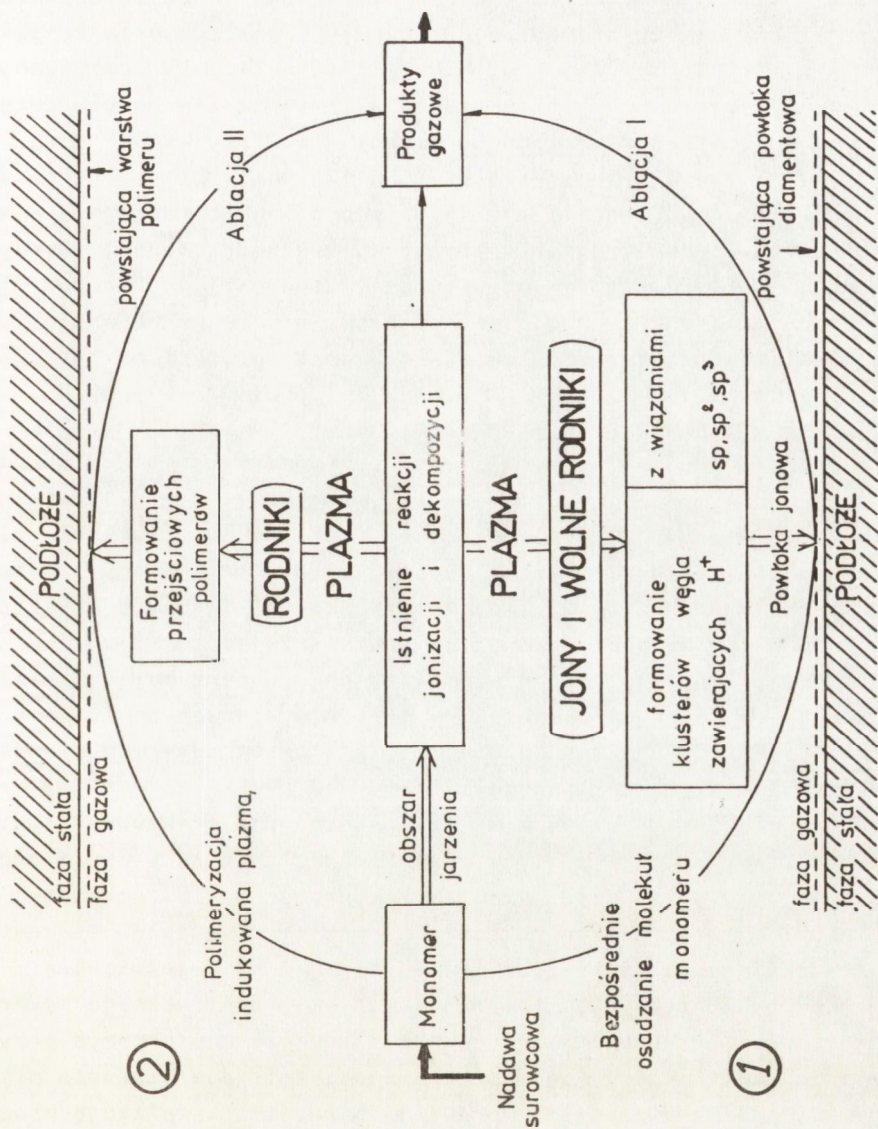
Rys. 30. Schemat struktury mikrokryształów sferycznych krystalitów grafitu [107] o budowie zamkniętej (a), lub z możliwością wiązań walencyjnych z sąsiednimi krystalitami (b)

Pierwszą sugestią prawdopodobieństwa powstawania szkła z ciekłego węgla, zgodną z teorią Goodmana, podaje McColm [99]. Wskazuje na to wystarczająca różnica naprężeń na powierzchni rozdziału dla faz grafitowej i diamentowej (ok. $2 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$) przy normalnym ciśnieniu (ok. 1 atm). Wobec powyższego nic nie stanowi przeszkody w zastosowaniu modelu Goodmana dla interpretacji zjawisk zachodzących w szkłe otrzymanym przez powolne zwęglanie żywicy fenolowo-formaldehydowej.

Amorficzna struktura węgla szklatego (rys. 15, 16), zgodnie z danymi doświadczalnymi, ulega w warunkach naprężeń ciśnieniowo-termicznych (zakres wysokich temperatur) przebudowie strukturalnej dwojakiego typu. Przy nacisku ukierunkowanym formują się semirównoległe ułożone krystality polikrystalicznego grafitu (rys. 29). Natomiast w warunkach zbliżonych do układu ciśnień izostatycznych istnieje możliwość tworzenia się dwóch postaci mikrokystalicznego grafitu o zamkniętej orientacji pierścieniowej (rys. 30a) lub analogicznych wysp mikrokystalicznych połączonych wiązaniami walencyjnymi (rys. 30b). Schemat ten jest zgodny z przedstawioną wyżej teorią budowy szkła opartą o system "naprężonych klusterów mieszanych" (rys. 28).

W obu poglądach sugeruje się możliwość połączeń między klusterami poprzez wiązania walencyjne prowadzące, podczas ciągłej zmiany układu termodynamicznego, do powolnego przejścia materiału ze stanu amorficzno-polimerycznego do struktury polikrystalicznej. Obecność w strukturze lokalnych odmienności - przedzarodków o innej strukturze - może generować lokalnie odmienne fazy. Przebieg tego procesu jest aktywowany przez obecność w wyjściowym węglu szklistym wiązań typu sp^3 , wolnych rodników lub atomów katalizatora metalicznego.

Badania Smalleya i innych [146] nad budową klusterów węglowych stwierdzające szczególną trwałość sferoidalnych klusterów C_{60} uformowanych w molekule o formie ściętych dwunastościanów wykazały, że dodatek dużych atomów metalicznych, np. lantanu stabilizuje ich trwałość w rozszerzonym zakresie C_{60}La do C_{70}La . Tej wielkości klustery węglowe dosyć dokładnie przystają do liczby atomów wchodzących w skład elementarnej komórki β -karbinu (tab. 2, liczba Z) obserwowanego w dyfraktogramach naturalnego diamentu [67]. Wnosić można z tego, że opisane przez Smalleya trwałe klustery węglowe mogą być przedzarodkami - etapem przejściowym - od fazy bezpostaciowej do struktury diamentu. Jest to zgodne z modelem Goodmana oraz potwierdza to przypuszczenia, że karbiny stanowią formy przejściowe od związków organicznych do diamentu. Wpływ atomów metali w strukturze węgla na generację wiązań sp^3 oraz doświadczenia Smalleya wskazują nie tylko na roztwarzającą rolę metali w procesie syntezy diamentu ale przede wszystkim katalityczną. Może się okazać, że droga wskazana przez Smalleya, pozwoli w niedalekiej przyszłości, wyjaśnić rolę domieszki metali w strukturze diamentu



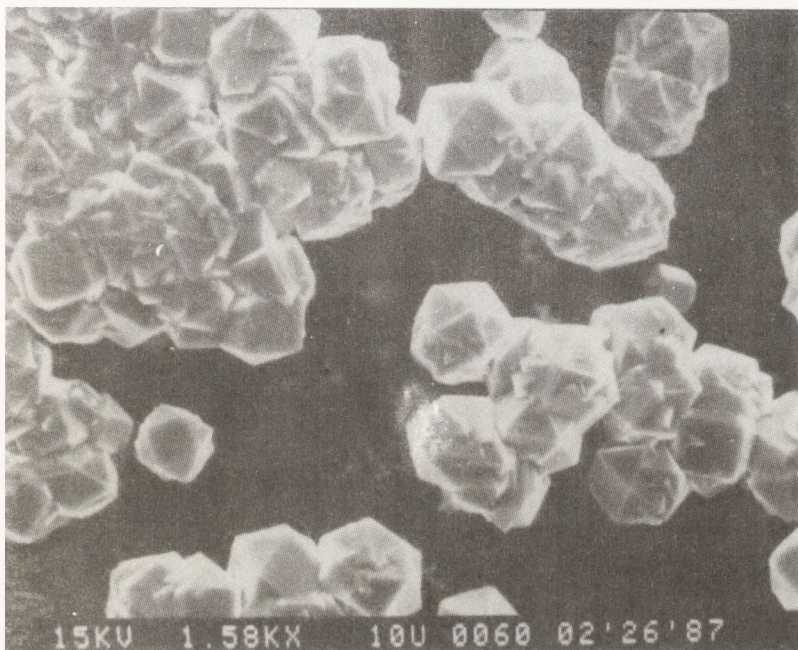
Rys. 31. Zweryfikowany schemat otrzymywania mikropolikrystalicznych warstw diamentowych ze strumieniem plazmy

oraz sterować jego parametrami technicznymi za pomocą śladowych domieszek ziem rzadkich. Pierwiastki te są powszechnie stosowanymi stabilizatorami struktur krystalicznych i ich własności u większości kryształów syntetyzowanych dla dzisiejszej elektroniki.

Rekapitułując, uzyskane wyniki niewątpliwie wskazują na to, że diament łatwiej powstaje z materiału pochodzenia organicznego, który zachował w sobie wolne rodniki, zawiera domieszkę jonów metali oraz posiada wiązania między atomami węgla typu sp^3 dokładnie takie jakie obowiązują w strukturze diamentu. Należy podkreślić, że amorficzny stan substancji organicznej oraz proces ulatniania się wodoru związany z jej uwęglaniem prowadzi do powstania struktury klusterowej Goodmana, która stanowi punkt wyjścia dla tworzenia się zarodków diamentu. Wodór atomowy, ulatniający się z substancji organicznej w sposób istotny wpływa na utrzymanie wiązań typu diamentowego pomiędzy atomami węgla w tworzącej się strukturze klusterowej, przy czym układ, w którym zachodzi proces, powinien być zamknięty (w warunkach naturalnych otoczenie tworzącego się zarodka diamentowego powinno być szczelne).

Niesprzeczne z powyższymi sugestiami są wyniki syntez cienkich warstw diamentowych uzyskiwanych z organicznego źródła przez oddziaływanie plazmy (rys. 31). W procesie tym, zachodzącym w ekstremalnie wysokich temperaturach przy nieoszacowanym ciśnieniu strumienia plazmy, uzyskuje się polikrystaliczne warstwy diamentowe [3, 59]. Ostatnie badania w tym zakresie dążą do krystalizacji większych kryształów diamentu z plazmy mikrofalowej w mieszaninie metanu i wodoru (rys. 32). Proces prowadzono przez ok. 10 godzin otrzymując, zależnie od warunków, pojedyncze mikrokryształy o wymiarach do 15 μm i pokroju kubooktaedrycznym, podobnie do kryształów otrzymanych w syntezie statycznej z węgla szklanego.

Przeprowadzone badania wykazały, że istotne dla efektywnej syntezy diamentu z węgla szklanego są warunki zwęglania substancji organicznej. Zwęglany do zakresu niższych temperatur węgiel szklany (923 K i 1073 K) prowadzi do rozrostu większych kryształów diamentu, natomiast zwęglany do temperatur wyższych (1273 K) daje większą ilość drobnych kryształów o nieefektywnych, dla praktycznego wykorzystania, wielkościach. Wy tłumaczyć to można tym, że w pierwszym przypadku w obrębie struktury węgla szklanego istniejące wiązania między atomami węgla typu diamentu oraz wolne rodniki katalizują proces tworzenia się centrów krystalizacji. Dalszy proces zrywania resztek wiązań C-H w warunkach eksperymentu (układ zamknięty) zachodzi gwałtownie i ulatniający się wolny wodór atomowy katalizuje reakcję w kierunku rozrostu istniejących już centrów krystalizacji diamentowej do większych rozmiarów a nie w kierunku tworzenia nowych struktur zarodkowych. W drugim przypadku, gdy substancja organiczna była zwęgl-



Rys. 32. Kryształy diamentu na podłożu grafitowym (SEM, obraz wtórnych elektronów)[3]

lana do zakresu wyższych temperatur, gdzie teoretycznie nie istnieją już wiązania typu sp^3 , tylko reszkowe wiązania z wodorem (pełne odwodornienie węgla szklanego zachodzi w temperaturze 1473 K), w momencie ułatwienia się wodoru atomowego, następuje spontaniczne tworzenie zarodkowych struktur diamentowych w całej masie substancji węglowej. Krótki czas procesu oraz mała ilość wodoru nie zezwalają na dalszy rozrost tworzącego się diamentu.

Analiza otrzymanych wyników badań potwierdza sugestie przedstawioną w tezach, że proces tworzenia się diamentu jest trudniejszy jeśli wymaga naruszenia istniejącej struktury krystalicznej, w tym przypadku grafitu stosowanego jako materiał wyjściowy do produkcji diamentu syntetycznego. Zastosowanie materiału organicznego nie w pełni zwęglonego, zawierającego wodór w swojej strukturze, daje efekty już w znacznie niższych ciśnieniach.

W literaturze opisane są procesy otrzymywania diamentu z węgla szklanego ale przy ciśnieniach powyżej 10 GPa i temperatury wyższej od 3000 K [116, 143]. Autorzy do badań zastosowali handlowy węgiel szklisty, który zwęglany jest do zbyt wysokich temperatur aby w swej strukturze posiadał wodór i wiązania typu sp^3 . W procesie najpierw przetworzono węgiel szklisty w grafit a dopiero potem spowodowano jego przebudowę w diament. Wynika z tego potwierdzenie sugestii podanej w przeglądzie literaturowym, że nie należy wymuszać procesów syntezy ekstremalnie wysokim poziomem ciśnienia i temperatury, natomiast szansą dla rozwoju syntezy w niższych zakresach P i T jest dobra znajomość struktury materiału wyjściowego i umiejętność sterowania jej parametrami. Struktura amorficzna pochodzenia organicznego stwarza możliwości łatwiejszego zarodkowania diamentu nawet przy stosowaniu niższych ciśnień, a wydłużenie czasu trwania procesu daje szansę sterowanego rozrostu większych kryształów.

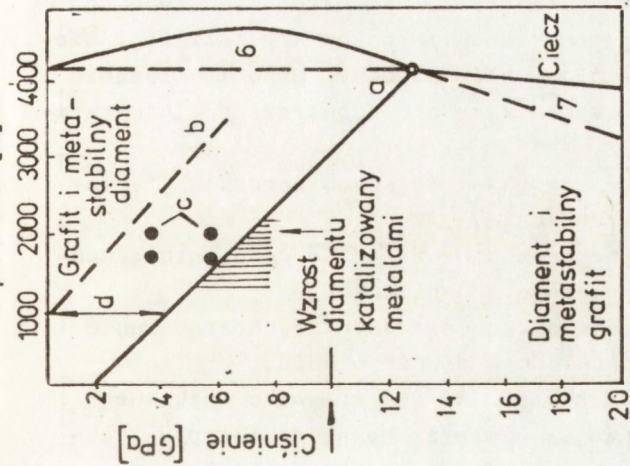
W warunkach przyrodniczych zarodkowanie struktur diamentowych w obrębie materiału częściowo zwęglonego pochodzenia organicznego będzie zachodziło w obszarach lokalnych. Jeśli szczelność skał nad substancją organiczną będzie mała, wówczas tworzyć się będzie grafit, jeśli będzie odpowiednio duża - powstaną zarodki diamentowe, gdyż ułatwiający się wodór atomowy tworzy atmosferę zachowawczą dla hybrydyzacji typu sp^3 . Dalszy rozrost zarodków diamentowych jest możliwy jeśli w omawianym układzie zaistnieją odpowiednie warunki termodynamiczne gwarantujące stabilność struktury diamentowej. Tłumaczy to niezwykle małą koncentrację kryształów diamentu w stosunku do ogólnej masy skały diamentonośnej oraz brak diamentów w niektórych kominach kimberlitowych - brak substancji pochodzenia organicznego, niewystarczająca szczelność układu w momencie tworzenia się zarodków lub nieodpowiednie warunki ciśnieniowo-termiczne gwarantujące dalszy ich rozrost.

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Doświadczenia laboratoryjne z okresu ostatnich 35 lat (od momentu opanowania procesu syntezy) doprowadziły do otrzymywania diamentu syntetycznego ze wszystkich trzech stanów skupienia. W każdym z tych procesów, prowadzonych w odmiennych warunkach termodynamicznych, podstawową rolę katalizującą zarodkowanie i rozrost kryształów, odgrywają czynniki geochemiczne - obecność podrzędnych ilości wolnych rodników lub atomów metali - oraz reakcje radiacyjne, których prawdopodobieństwo potwierdza istotna domieszka gazów szlachetnych w diamentach naturalnych.

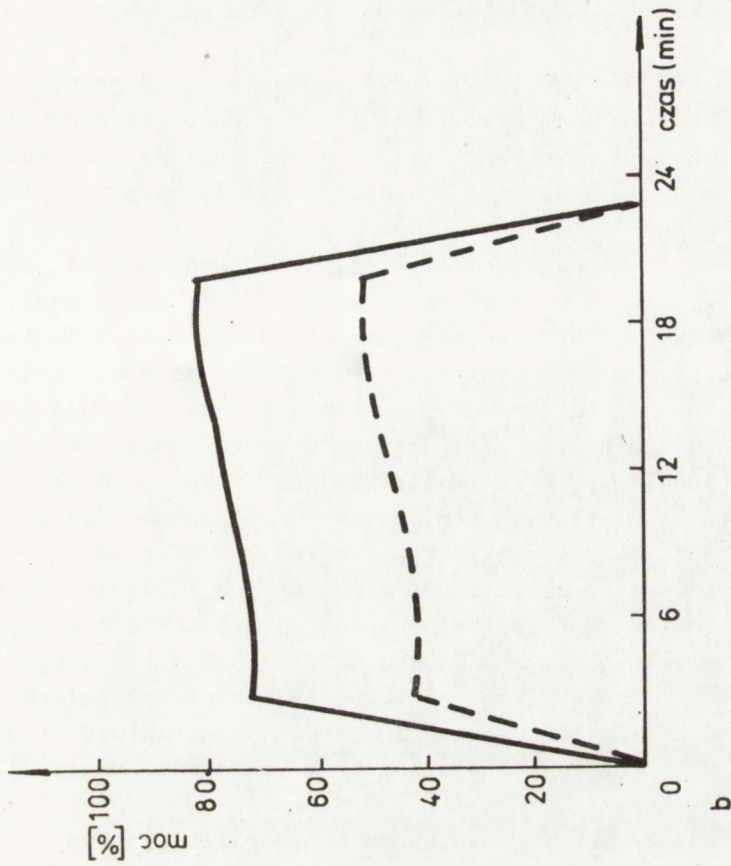
Uzyskane wyniki z syntez eksperymentalnych prowadzących do otrzymania kryształów diamentu z prekursora organicznego jak również przeprowadzona dyskusja oparta o szeroką literaturę przyrodniczą i techniczną pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Potwierdzono możliwość zarodkowania i wzrostu kryształów diamentu w obszarze ciśnień niższym o ok. 40% w stosunku do stosowanych w statycznej syntezie przemysłowej (rys. 33a, b).
- Udowodniono, że materiałem wyjściowym do statycznej syntezy, prowadzonej w zakresie niższych ciśnień, może być zwęglony materiał organiczny.
- Materiał organiczny, dla właściwego przebiegu procesu zarodkowania, powinien być uprzednio zwęglany do takiego zakresu temperatur, aby w obrębie jego struktury istniały wolne rodniki oraz zachowane były wiązania o hybrydyzacji chmur elektronowych typu sp^3 jak również część wodoru. Najodpowiedniejszym zakresem temperatur, w którym powinien być zakończony proces zwęglania, jest przedział 923-1073 K.
- Zbyt wysoki zakres temperatury końcowej procesu zwęglania substancji organicznej, przy jeszcze obecnym w jej strukturze wodorze, powoduje spontaniczne zarodkowanie struktur diamentowych kosztem wielkości kryształów.
- Obecność jonów metalicznych w procesie krystalizacji struktury diamentowej odgrywa rolę katalizującą powstawanie wolnych rodników, a także stabilizującą wielkowymiarowe klustery węglowe, tj. przedzarodkowe struktury lokalne.
- Diamenty otrzymane w zakresie niższych ciśnień przy zastosowaniu odpowiednio zwęglonej substancji organicznej, w porównaniu z diamentami uzyskiwanymi z grafitu w warunkach znacznie wyższych ciśnień, są bezbarwne. Obecność metalu w procesie syntezy niskociśnieniowej nie wpływa na zabarwienie kryształów.
- Zastosowanie zbyt wysokich ciśnień przy próbach otrzymania diamentu z węgla szklistego prowadzi do spontanicznej grafityzacji całej masy surowca bez możliwości utworzenia, w pośrednim etapie, zarodków krystalicznego diamentu.



Rys. 33. Obszar ciśnień, dla których zachodzi krystalizacja diamentu z węgla szklistego

- A: układ fazowy węgla [12] z zaznaczonymi punktami syntezy eksperymentalnych
- B: porównanie przebiegu ciśnienia wg kart programowych przy otrzymywaniu diamentu z węgla szklistego i grafitu
- a - linia równowagowa grafit-diaament, b - linia równowagowa węgiel szklisty-diaament, c - warunki syntez eksperymentalnych, d - zakres obniżonych ciśnień syntezy dla węgla szklistego



- Przebieg ciśnienia dla grafitu (warunki produkcyjne: P ok. 6,0 GPa)
- - - Przebieg ciśnienia dla węgla szklistego (eksperyment: P ok. 3,8 GPa)

- Uzyskane wyniki badań zachęcają do kontynuowania badań nad opracowaniem:
 - a/ syntezy diamentu drobnokrystalicznego na skalę przemysłową w typowych urządzeniach produkcyjnych przy dużo niższych ciśnieniach,
 - b/ syntezy dużych kryształów diamentu związanej z przedłużeniem czasu trwania procesu. Stosowanie znacznie niższych ciśnień daje szansę na dopracowanie takiego procesu nawet na skalę przemysłową,
 - c/ znalezieniem najniższych ciśnień, w których zachodzi zarodkowanie struktury diamentu i jej rozrost w syntezie statycznej. W tym celu niezbędne są urządzenia o przeznaczeniu wyłącznie laboratoryjnym. Prowadzenie syntezy diamentu przy dowolnym i kontrolowanym sterowaniu temperaturą, ciśnieniem i czasem daje szansę na uzyskanie w metodzie statycznej nie tylko monokryształów diamentu wielkości powyżej 1 mm ale również diamentów o określonych parametrach użytkowych (np. diamenty półprzewodzące).
- Wyniki przeprowadzonych eksperymentów oraz dyskusja z danymi zawartymi w literaturze wskazują, że zarodkowanie i późniejszy rozrost kryształów diamentu w skorupie ziemskiej nie muszą być związane z bardzo wysokimi (powyżej 6 GPa) ciśnieniami a tym samym, krystalizacja diamentu nie musi zachodzić na dużych głębokościach (ok. 100 km). Aby mógł zaistnieć proces zarodkowania struktury diamentowej w środowisku naturalnym konieczne jest spełnienie następujących podstawowych warunków:
 - a/ obecność substancji organicznej w materiale skalnym,
 - b/ powolne jej zwęglanie pod wpływem wzrostu temperatury otoczenia (np. zbliżająca się magma) z zachowaniem wolnych rodników w obrębie jej struktury - wolne rodniki nadają układom wielką reaktywność chemiczną,
 - c/ szczelność otaczających skał na czas procesu uwęglania substancji organicznego pochodzenia celem tworzenia w początkowym etapie klusterów węglowych z hybrydyzacją chmur elektronowych typu sp^3 i na ich bazie późniejszego tworzenia zarodków krystalizacji diamentowej (ulatniający się wolny wodór atomowy "chroni" wiązania typu sp^3 w obrębie struktury przez co nie dopuszcza do jej grafityzacji).
- Rozrost kryształów diamentu na bazie istniejących zarodków krystalicznych może następować w warunkach:
 - a/ stałego dopływu materiału węglowego na zasadzie gradientu temperatury, niekoniecznie pochodzenia organicznego,
 - b/ istnienia warunków termodynamicznych gwarantujących stabilność struktury diamentowej w odpowiednio długim czasie.

Wiele procesów technologicznych zrodziło się w wyniku wnikliwej obserwacji natury. Człowiek w swojej historii dążąc do rozwoju techniki i cywilizacji zawsze korzystał z dóbr i praw przyrody. To, co

Ziemię, wytworzyła w zbyt małych ilościach starał się otrzymać w laboratoriach, a nawet halach przemysłowych. Uzyskanie właściwej technologii otrzymywania diamentów syntetycznych, wymaga więc w pierwszej kolejności zrozumienia zjawisk geologicznych, które doprowadziły do ich powstania w przyrodzie.

Praca ta jest próbą powiązania procesów geologicznych, które mogły przyczynić się do powstania diamentu w skorupie ziemskiej z techniką ich przemysłowego wytwarzania.

9. LITERATURA

- [1] Adler B., Christian R. (1961): Behavior of strongly shocked carbon; Phys. Rev. Letters, vol. 7, No. 10 (367-369).
- [2] Aust R., Drickamer H. (1964): Carbon: a new crystalline phase; Science, vol. 140 (817-819).
- [3] Badzian A. (1988): Defect Structure of Synthetic Diamond and Related Phases; Advances in X-Ray Analysis, Vol. 31 (113-128), Eds. C.S. Barrett et al., Proc. of Annual Conf. on Applications of X-Ray Analysis, 1987.
- [4] Basset J. (1939): Fusion du graphite sous pression d'argon de 1 à 11500 kg/cm². Détermination du point triple et établissement d'un diagramme provisoire des états solide, liquide et gazeux du carbone; J. Phys. Rad., vol. 10, No. 5 (217-228).
- [5] Berman R., Simon F. (1955): On the graphite-diamond equilibrium; Zs. Electrochem., vol. 59, No. 5 (333-338).
- [6] Bobriewicz A., Smirnow G., Sobolew W. (1959): Ksenolit eklogita s ałmazami; Dokłady A. N. CCCP, vyp. 126, No. 3 (637-640).
- [7] Bokij G. (1960): Kristałochimija; Izd. MGU, Moskwa (356s).
- [8] Bokij G. (1978): Kristałochimija; Izd. Nauka, Moskwa (400s).
- [9] Bonney T. (1899): The parent rock of the diamond in South Africa; Proc. Roy. Soc. vol. 6, No. 7 (Orłow J. "Minerałogia Ałmaza", 1973).
- [10] Bovenkerk H., Bundy F., Hall H., Strong H., Wentorf R. (1959): Preparation of diamond; Nature vol. 184 No. 4693, (1094-1098).
- [11] Brownlow A. (1979): Geochemistry; Printice-Hall, Inc. Englewood Cliffs. N.Y.
- [12] Bundy F. (1962): Melting point of graphite at high pressure: heat of fusion; Science, No. 137
- [13] Bundy F. (1963): Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus; Jour. Chem. Phys., vol. 38, No. 3 (631-643).
- [14] Bundy F., Bovenkerk H., Strong H., Wentorf R. (1961): Diamond graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond; J. Chem. Phys., vol. 35, No. 2 (383-391)
- [15] Bundy F., Kasper J. (1967): Hexagonal diamond - a new crystalline phase; J. Chem. Phys., vol. 46, (3437-3445).
- [16] Burmin G. (1984): Czudiesnyj kamień; Izd. Znanije, Moskwa, (s. 167).
- [17] Cacha L., Jakowlew R., Rozpłoch F., Szymański A., Włosiński W. (1977): Sposób wytwarzania zeszlonego polimeru monopierwiastkowego; Pat. PRL Nr 111912.

- [18] Collins A., Williams A. (1971): The nature of the acceptor centre in semiconducting diamonds; Diamond Research
- [19] Coulson C., (1963): *Więzania chemiczne*; PWN, Warszawa
- [20] Craig H. (1957): Isotopic standarts for carbon and oxygen and correction factors for mass - spectrometric analysis of carbon dioxide; *Geoch. et Cosmochimica Acta*, vol. 12
- [21] Crookes W. (1897): Diamond; *Nature*, Londyn (Orłow J. "Minerałogia Ałmaza", 1973)
- [22] Dawson J. (1971): Advances in kimberlite geology; *Earth Sc. Rev.*, vol. 7 (187-214)
- [23] Dawson J. (1979): Veined peridotites from Bultfontein Mine; 2nd Kimb. Symp., Cambridge (abstr. 1 s.)
- [24] Dawson J. (1980): Kimberlites and their Xenoliths; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg N.Y., seria 15 "Minerals, and Rocks" (s. 250)
- [25] De Carli J., Jamieson S. (1961): Formation of diamond by explosive graphite; *Science*, vol. 133, No. 3467
- [26] Degens E. (1965): *Geochemistry of Sediments*; Prentice-Hall, Inc. Egnlewood Cliffs, N.Y. (s. 342)
- [27] Deines P. (1980): The carbon isotopic composition of diamonds; relationship to diamond shape, colour, occurrence and vapour composition; *Geoch. Acta*, vol. 44 (943-961)
- [28] Deines P., Gold P. (1973): The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon; *Geochem. Cosmochim. Acta*, vol. 37 (1709-1733)
- [29] Dierjagin B., Fiedosiejew D. (1977): Rost ałmaza i grafita iz gazowej fazy; *Izd. Nauka, Moskwa* (s. 115)
- [30] Dierjagin B., Fiedosiejew D. (1979): Fazowyj pierochod i nukleacja ałmaza i grafita; *Izw. A. N. CCCP seria: Chemiczeskaja No. 6* (1184-1188)
- [31] Dierjagin B., Fiedosiejew D. (1981): *Chimiki diełajut ałmazы*; *Izd. Pedagogika, Moskwa*
- [32] Du Toit A. (1906): The diamendiferous and allied pipes and fissures; *Elventh Annual Rept. Geol. Comm. Cape Good Hope* (Orłow J. "Minerałogia Ałmaza", 1973)
- [33] El Goresy A. (1969): Eine neue kohlenstoff - Modification a us dem Nordlinger Ries; *Naturwissenschaften*, vol. 33 (493-494)
- [34] El Goresy A., Donnay G. (1968): A new allotropic form carbon from Ries crater; *Science*, vol. 161. No. 3839 (363-364)
- [35] Ergun S., Alexander L. (1962): Crystalline forms of carbon; a possible hexagonal polymorph of diamond; *Nature*, vol. 195 (762-767)
- [36] Eversole W. (1962): Pat. USA No. 3030187 i No. 3030188
- [37] Fesq H., Bibby D., Erasmus C., Kable E., Sellschop J. (1975): A comparative trace-element study of diamonds from Premier, Jagersfontein and Finsch mines, South Africa; *Phys. Chem. Earth No. 9* (817-836)
- [38] Fiedosiejew D., Nowikow N., Wiszniewskij A., Teremieckaja L. (1981): *Sprawocznik "Ałmaz"*, *Naukowa Dumka, Kijów* (s. 90)
- [39] Fleisher M. (1970): New mineral names - chaoite; *Am. Miner.*, vol. 55 No. 5-6 (1067)
- [40] Francesson E. (1968): *Petrołogija kimberlitow*; *Izd. Niedra, Moskwa* (s. 200)
- [41] Francesson E., Kaminskij F. (1974): Karbonado - raznowidnost ałmaza niekimberlitogo genezisa; *Dokłady A. N. CCCP*, vol. 219, No. 1 (187-189)
- [42] Fryer J. (1976): Abstracts of the Carbon 76 Conference; *Baden-Baden* (s. 22)

- [43] Fröndel C., Marvin U. (1967): Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond; *Nature*, vol. 214 (587-589)
- [44] Galimow E., Iwanowskaja I., Kaminskij F., Sobolew N., Gricik W. i in. (1980): Nowyje danyje po izotopnomu sostawu uglieroda ałmazow iz razlicznych rajonow Sowjetskogo Sojuza; w knigie: "Kompleksnyje isliedowanija ałmazow", Izd. Kniga, Leningrad (19-29)
- [45] Głaznunow M., Koboczigow P., Orłow J. (1967): Opriedielenije primiesiej i izuczenije ich raspriedielenija po objemu kristałow w ałmazach; *Isotopen Praktis* No. 3
- [46] Gniewuszew M., Krawcow A. (1960): O sostawie primiesej w uralskich i jakutskich ałmazach; *Dokłady A. N. CCCP, seria Geologiczeskaja* 130, No. 6
- [47] Gomon G. (1966): Ałmazы; *Izd. Maszynostrojenije* (s. 147)
- [48] Goodman C. (1975): Strained mixed-cluster model for glass structure; *Nature*, No. 257
- [49] Goodman C. (1987): A new way of looking at glass; *Glas technology*, vol. 28, No. 1 (19-28)
- [50] Götz F. (1968): Diamanten und Diamantwerkzeuge zum Abrichten von Schleifköpern, VDI-Verlag, Disseldorf
- [51] Gram P., Hammond G. (1963): *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa
- [52] Green L. (1960): High temperature stress-strain measurements on polycrystalline graphites; *INSTON Appl. Ser.*, Boston Mass. (s. 37)
- [53] Gruszczyc H. (1972): *Nauka o złożach*; Wyd. Geologiczne, Warszawa (str. 81-90)
- [54] Gurney I., Switzer G. (1973): The discovery of garnets closely related to diamonds in the Finish pipe, South Africa; *Contrib. Mineral. Petrol.* No. 39, (103-116)
- [55] Hamberger K., Kwiecińska B. (1974): Petrografia węgla brunatnych w świetle uchwał Komisji Węgla Brunatnych ICCCP; *Kwart. Geol.* t. 16
- [56] Hanneman R., Strong H., Bundy F. (1967): Hexagonal diamonds in meteorites: implications; *Science*, vol. 155 (995-997)
- [57] Harris J. (1968): The recognition of diamond inclusions. I Supergene inclusions; *Ind. Diamond Rev.*, vol. 28, No. 334 (402-410)
- [58] Harte B., Gurney I., Harris J. (1980): The formation of peridotitic suite inclusions in diamond; *Contrib. Mineral. Petrol.* 72 (181-190)
- [59] Haś Z., Mitura S., Mitura E. (1985): The role of ions and electric field in nucleation process in RF hydrocarbons plasma; *Int. Conf. on "Diamond Crystal under Reduced Pressure"*, Warszawa (s. 22)
- [60] Hunt I. (1980): *Geochemistry of Petroleum*; W. H. Freeman ed. Co., San Francisco
- [61] Hunter D. (1965): *Polimery nieorganiczne*; Wyd. PWN, Warszawa (tłum. z ang. "Inorganic polymers" - 1963)
- [62] *Industrial Diamond* (1979): Publikacja Industrial Diamond Association of America
- [63] Kasatoczkin W., Korszak W., Kudriawcew J., Sładkow A., Elizen M. (1974): O polimorfizmie kربينe; *Dokłady A. N. CCCP, seria: Chimiya.* t. 214, No. 3 (587-589)
- [64] Kasatoczkin W., Kozłow M., Sawranskij W., Nabatnikow A., Radimow N. (1971): Sinteż nowoj allotropnoj formy uglieroda iz grafita; *Dokłady A. N. CCCP*, t. 201, No. 5 (1104-1106)
- [65] Kasatoczkin W., Sawranskij W., Smirnow B., Mielniczenko W. (1974): Issliedowanije kربينa kondensirowannogo iz parow uglieroda; *Dokłady A. N. CCCP*, t. 217, No. 4 (796-799)

- [66] Kasatoczkin W., Sładkow A., Kudriawcew J., Popow I., Korszak W. (1967): Krystaliczskie formy liniejoj modyfikacji uglieroda; Dokłady A. N. CCCP, t. 177, No. 2 (358-360)
- [67] Kasatoczkin W., Szternberg L., Kazakow M., Sliesariw W., Bielousowa L. (1973): Tiermiczeskoje priebrazowanije kərbina pod dawleniem; Dokłady A. N. CCCP, t. 209, No. 2 (388-391)
- [68] Kiselewa P. (1964): Techniczskie ałmazy; Izd. Niedra, Moskwa (12-14)
- [69] Kljufew J., Hensza W., Nalemow A., (1974): Spektry elektronnojo paramagnitnojo rezonansa i infrakrasnojo pogłoszczenija ałmazow, legirowannyh izotopami azota; Fizyka Twierdoga Tieleńa, t. 16, No. 11 (3259-3265)
- [70] Koboczigow P., Głazurow M., Miebnic N., Spicyn W. (1966): Opriedielenije primiesiej w jestestwiennyh ałmazach aktiwacjonnyh metodom; w knigie "Niejtronoaktiwacjonnyj analiz" Izd. Znetie, Riga
- [71] Koboczigow P., Głazurow M., Orłow J., Spicyn W. (1967): Zonalnoje raspriedielenije primiesiej w krystalach ałmaza; Dokłady A. N. CCCP t. 172, No. 1
- [72] Konkin A. (1974): Uglierod i drugije żarostrojkije wołoknistyje materiały; Izd. Chimija, Moskwa (s. 375)
- [73] Korszak W., Kasatoczkin W., Sładkow A., Kudriawcew J., Usienbajew K. (1961): O sintezie i swojstwach poliacetilena; Dokłady A. N. CCCP, t. 136, No. 6 (1342-1344)
- [74] Kostkowski A. (1981): Produkcja diamentu syntetycznojo; Metalurgia Proszków No. 1 (18-25)
- [75] Kostrowickij J. (1986): Geochimiczskie osobienności minerałow kimberlitow; Izd. Nauka, Sibirskoje Otd. (s. 260)
- [76] Kramers I. (1979): Lead, strontium, potassium and rubidium in inclusion-bearing diamonds and mantle-derived xenoliths from southern Africa; Earth Planet Sc. Letters 42 (58-70)
- [77] Krawcow A., Kropotowa O., Wojtow G., Iwanow W. (1975): Ob isotopnom sostawie uglieroda ałmazow i uglierodnistyh sojedinenij iz trubok wostoczno-sibirskoj ałmazonosnoj prowincji; Dokłady A. N. CCCP, t. 223 No. 1 (206-2080)
- [78] Krawcow A., Bobrow W., Kropotowa O. (1981): Geochimija uglieroda gazowoj fazy kimberlitowych trubok; w knigie "Sbornik tezisow Wsiesojuznogo sowieszczanija po geochimii uglieroda", Izd. Geochimija A. N. CCCP, Moskwa (73-76)
- [79] Kroh J. (1964): Wolne rodniki w chemii radiacyjnej; PWN, Warszawa
- [80] Kucharenko A. (1954): Ob okruglyh krystalach ałmaza; Uczieny Zapiski Leningradskogo Uniwersiteta, No. 178, wyp. 4 (96-136)
- [81] Kucharenko A. (1955): Ałmazy Urała; Geotekhnizdat (s. 514)
- [82] Kwasnica W. (1985): Miełkije ałmazy; Naukowa Dumka, Kijew (s. 214)
- [83] Kwiecińska B. (1980): Mineralogy of natural graphites; Prace Miner. Nr 67, PAN (str. 88)
- [84] Laves F., Baskin Y. (1956): On the formation of the rhombohedral graphite modification; J. Crystal. vol. 107 (337-356)
- [85] Lejpunskij O. (1939): Ob iskustwiennyh ałmazach; Uspiechii Chimii No. 8, wyp. 10 (1519-1534)
- [86] Leontiew L., Kabenskij A. (1957): O prirodie kimberlitowych trubok Jakutii; Dokłady A. N. CCCP, t. 115, No. 2
- [87] Levis L. (1897): Papers and notes on the genesis and matrix of the diamond; London (Orłow J. "Mineralogije Ałmaza" 1973)

- [88] Liddicoat R. (1970): General electric's announcement regarding gem -
- quality synthetic diamond; Flash Bulletin for: "Gem and Gemalogy"
- [89] Lightowlers E., Dean P. (1965): An efficient method for selecting type II
intermediate - type diamonds; Industr. Diamond Rev., vol 25, No. 293
- [90] Litwin J. (1969): K problemie proischozhdienija ałmaza; Zapiski W.M.O.
t. 98, wyp. 1
- [91] Litwin J., Sobolew W., Lisojwan W., Butuzow W., Samsonienko N. (1972):
Sintez i niekatoryje fiziczeskije swojstwa kristałow ałmaza; w knigie:
"Eksperimentalnyje issliedowanija mineraloobrazowanija w suchich okis-
nych i silikatnych sistemach", Izd. Nauka, Moskwa (3-8)
- [92] Lukech J. (1951): Anomalous X-Ray diffraction spectra in graphite;
J. Chem. Phys., vol. 19 (1203-1204)
- [93] Malinowski J. (1987): O polimorfnych modifikacjach uglieroda;
Kristałowchimija i Rentgenografija minerałow, Sbornik Naucznych Trudow
A. N. CCCP, Izd. Nauka (17-29)
- [94] Marakuszew S. (1982): Proischozhdienije ałmazow; Priroda No. 2
- [95] Marszincew W., Szczełczkowa S., Zolnikow G., Woskresienska W. (1967):
Nowyje dannyje o muassanitie iz kimberlitow Jakutii; Geol. i Geof.
vol. 22, No. 12
- [96] Masajtis W., Futergienblier S., Gniewuszew M. (1972): Ałmazy w impakti-
tach Popigajnskogo meteoritnogo kratera; Zapiski Miner. t. 101, wyp. 1
{108-112}
- [97] Maślankiewicz K. (1983): Kamienie szlachetne; Wyd. Geologiczne,
Warszawa (394)
- [98] Matsumoto K., Seichiro K., Satok K. (1982): Growth of diamond particle
from methane-hydrogen Gas; J. Mat. Sc. 11
- [99] McColm I. (1983): Ceramic Science for Materials Technologist; ed.L.Fill,
Pub. Glassgow, (91-95 i 159)
- [100] Melton C., Giardini A. (1974): The composition and significance of gas
relased from natural diamonds from Africa and Brazil; Am. Mineral.,
vol. 59 (775-782)
- [101] Melton C., Giardini A. (1975): Experimental results and a theoretical
interpretation of gaseous inclusions found in Arcansas natural diamonds;
Ma. Mineral., Vol. 60 (413-417)
- [102] Melton C., Giardini A. (1976): Experimental evidence that oxygen is the
principal impurity in natural diamonds; Nature, No. 263 (309-310)
- [103] Melton C., Giardini A. (1980): The isotopic composition of argon
included in an Arcansas diamond and its significance; Geoph. Res.
Letters, No. 7 (461-464)
- [104] Melwin-Hiuz E. (1962): Fiziczeskaja Chimija; Izd. Inostrannaja Lit.,
Kniga 1, Moskwa (s. 520)
- [105] Miłaszew W. (1965): Petrochimija kimberlitow Jakutii i faktory ich
ałmazonostii; Izd. Niedra, Leningrad (s. 160)
- [106] Mitura S. (1987): Nukleation of diamond powder particles in an RF
methane plasma; J. Cryst. Growth, vol. 80, No. 2 (417-424)
- [107] Mrozowski S. (1956): Mechanical strenght, termal expansion and structure
of cokes and carbon; Proc. First and Second Conference on Carbon,
University of Buffalo (s. 31)
- [108] Nakamizo M., Kammereck R. (1973): Abstracts of the 11th Conference
on Carbon; Gatlinburg, (s. 187)
- [109] Naraj-Sabo I. (1969): Nieorganiczeskaja kristałowchimija; Budapeszt

- [110] Neuhaus A. (1960): Zur symetrie und zwillingsbildung des diamanten; Instituto de investigaciones geologicas "Lucas Mallea", C.S.I.C. Espana
- [111] Niedbalska A. (1985): Perspektywy syntezy przemysłowej w kamerze "Belt" diamentów narzędziowych o wymiarach powyżej 1 mm; Mat. VIII Nauk. Szkoły Obróbki Ścier., Koszalin (174-187)
- [112] Niedbalska A. (1987): Semihydrotermalny proces rozrostu kryształów diamentu w stopie metalicznym; Arch. Min., t. XLII, z. 1 (99-107)
- [113] Niedbalska A., Szymański A. (1987): New concepts of the diamond growth in the Earth crust; Materiały Inter. Conf.: "High Pressure Geosciences and Material Synthesis", Poczdam
- [114] Niedbalska A., Szymański A., (1987): Sposób wytwarzania diamentu syntetycznego; Zgł. Pat. No. 269204
- [115] Nowikow N. (red. naczelny pracy zbiorowej) (1986): Sinteticheskie swierchtwierdyje materiały (trzy tomy): t. 1 - "Sintez swierchtwierdych materiałow", Naukowa Dumka, Kijów (s. 279)
- [116] Nowikow N., Fiedosiejew D., Sulżenko A., Bogtyniewa G. (1987): Sintez ałmazow; Naukowa Dumka, Kijew (s. 160)
- [117] Orłow J. (1963): Morfołogija ałmaza; Izd. A. N. CCCP, Moskwa (s. 235)
- [118] Orłow J. (1973): Mineralogija ałmaza; Izd. Nauka, Moskwa (s. 223)
- [119] Orłow J. (1977): Poligenez i tipomorfizm ałmaza w kimberlitowych miastorożdienijach; Izw. A. N. CCCP, seria Geol. No. 11 (64-73)
- [120] Orłow J., Koboczigow P., Głazunow M. i in. (1968): Radioaktywacjonnoje opriedielenije primiesiej w ałmazach; Nowyje danyje o minerałach CCCP, Izd. Nauka wyp. 18
- [121] Orłow J., Słodowa J., Krawcow A. i in. (1979): Otliczje izotopnogo sostawa ugleroda w raznowidnostiach krystałow ałmaza; Nowyje danyje o minerałach CCCP, Izd. Nauka (99-104)
- [122] Ozima M., Podosek F. (1983): Noble gas geochemistry; Cambridge Univ. Press (s. 340)
- [123] Ozima M., Takaoka N., Nito O., Zashu S. (1982): Ar isotopic ratios and K, Na and other trace element contents in Premier and Finisch mine diamonds; Mat. Science of the Earth's Interior, Terra Pub. Co., Tokyo (377-388)
- [124] Ozima M., Zashu S. (1983): Primitive He in diamonds; Science, vol. 219 (1067-1068)
- [125] Polański A. (1961): Geochemia izotopów; Wyd. Geol., Warszawa (72-97)
- [126] Polański A. (1979): Izotopy w geologii; Wyd. Geol., Warszawa
- [127] Polański A. (1986): Geochemia ogólna i organiczna; Wyd. Uniwersytetu Warszawskiego (120-135)
- [128] Prichna A., Szulżenko A., Kajak M. (1974): K woprosu o roli kristlitow grafita w procesie synteza ałmazow; Synt. Ałmazy. wyp. 4 (3-7)
- [129] Prichna A., Szulżenko A., Zitnieckij W., Lajezenko J., Witjuk W., Tomiło B., Chydiakow N. (1980): Wlijanije struktury grafita na sintez ałmaza; Swierchtw. Mat. No. 2 (3-5)
- [130] Reviews in Mineralogy (1983): Carbonates: Mineralogy and Chemistry, ed. R. Reeder, Miner. Soc. of America (s. 496)
- [131] Ricz W., Czerninenko M. (1976): Nieokonczenaja istorija iskustwiennych ałmazow; Izd. Nauka, Moskwa (s. 136)
- [132] Roberts J., Caserio M. (1964): Basic Principles of Organic Chemistry, N. Y.
- [133] Robertson R., Fox J., Martin A. (1934): Two types of diamonds; Phil. Trans. Roy. Soc., vol. 232, No. 719 (463-535)

- [134] Robinson D. (1979): Diamond and graphite in eclogite xenoliths from kimberlite: in "The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics" ed.: Boyd F., Meyer H., Washington (50-58)
- [135] Rossini F., Jessup P. (1938): Heat and free energy of formation of carbon dioxide and of the transition between graphite and diamond; J. Res. Nat. Bur. Standards, vol. 21, No. 4 (491-513)
- [136] Rozpłoch F. (1984): Magnetooporność ujemna w węglu pirolitycznym; Rozprawy U. M. K. Toruń (str. 86)
- [137] Rozpłoch F., Cacha L., Fabisiak K. (1987): Raport naukowy z badań nad węglem prowadzony w ramach CPBR 2.4. Uniwersytet M. Kopernika, Toruń
- [138] Sarsabskich N., Rowsza W. (1960): Ob usłowijach genezisa minerałow-sputnikow ałmaza w kimberlitach Jakutii; Zapiski W.M.O., t. 89, seria 2, wyp. 4
- [139] Schmidt W., Malzahn H. (1980): Industriemineral Diamant; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (s. 301)
- [140] Schwarz L. (1910): Causal Geology; London. (Orłow J. "Minerałogia Ałmaza", 1973)
- [141] Seal M. (1966): Nature of diamond coat; Phil. Mag., vol. 13, No. 123
- [142] Sharp W. (1966): Pyrrhotite: a common inclusion in South African diamonds; Nature No. 211 (402-403)
- [143] Shin-Ichi Mirano, Kōzaki Shimono, Shigenharu Naka (1982): Diamond formation from hlassy carbon under high pressure and temperature conditions; Jour. of Mat. Science 17 (1856-1862)
- [144] Sładkow A., Kasatoczkin W., Kudriawcew J., Korszak W. (1968): Sintez i swojstwa cepnych polimerow uglieroda; Izv. A. N. CCCP, seria Chimija, No. 12 (2697-2704)
- [145] Sładkow A., Kudriawcew J. (1969): Ałmaz, grafit, karbin - allotropnyje formy uglieroda; Priroda, No. 5 (37-44)
- [146] Smalley R., Heath J., O'Brien S., Zhang Q., Liu Y., Curi R., Kroto H., Tittel F. (1985): Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shells; J. Amer. Chem. Soc. No. 107 (7779-7780)
- [147] Smith W., Sorokin P., Gelles S., Lacher C. (1959): Electronspin resonance of nitrogen donos in diamond; Phys. Rev., vol. 115, No. 6
- [148] Smith W., Sorokin P., Galles S. (1959): Electron spin resonance of acceptor states in diamond; Phys. Rev. Letters No. 2
- [149] Sobolew W. (1951): Geologija miestorożdijenij ałmazow Afriki, Awstralii, Wyspy Borneo i siewiernoj Ameriki; Izd. Gosgeoltehnizdat
- [150] Sobolew W. (1960): Usłowija obrazowanija miestorożdijenij ałmazow; Geol. i Geof. No. 1
- [151] Sobolew N., Galimow E., Iwanowskaja I., Jefimowa E. (1979): Izotopnyj sostaw uglieroda ałmazow sodierzaszczich kristaliczeskije wkluczenija; Dokłady A. N. CCCP, t. 249. No. 5 (1217-1220)
- [152] Sobolew W., Lenskaja S. (1965): O projawlenii "gazowych" primiesiej w spektrach prirodnich ałmazow; Geol. i Geof. No. 2 (157-159)
- [153] Sobolew N., Szackij S. (1987): Wkluczenija minerałow uglieroda w granatach metamorficznych porod; Geol. i Geof. No. 7 (77-79)
- [154] Sochor M., Futergendler S. (1964): Rentgenograficzeskije issledowanije obrazowanij kubiczeskij ałmaz-lonsdaleit; Kristałografija t. 19. wyp. 4 (759-762)

- [155] Sokołowska A. (1983): Krystalizacja diamentu w warunkach jego nietrwałości termodynamicznej; Zesz. Nauk. AGH No. 906, seria: Ceramika Z. 45(9-76)
- [156] Spitsyn B., Bouilow B., Dierjagin B. (1981): Vapor growth of diamond on diamond and other surface; J. Cryst. Growth, vol. 52 (219-226)
- [157] Stolarczyk U., (1973): Wolne rodniki; Wyd. Wiedza Powszechna, Warszawa (s. 207)
- [158] Stutzer O. (1935): Die lagerstätten des Diamanten; Berlin (Orłow J. "Minerałogija Ałmaza")
- [159] Sunagawa I. (1984): Morphology of natural and synthetic diamond crystals; Mat. Science of the Earth's Interior (303-330)
- [160] Szmalczew J., Wałow A., Barszczewskij A. (1964): Tugopławkije ałmazopodobnyje połuprowodniki; Izd. Metalurgija, Moskwa (103-144)
- [161] Szulenow S. (1972): Fizika uglięgrafitowych materiałow; Izd. Metalurgija, Moskwa (s. 255)
- [162] Szymański A. (1978): Statyczne i dynamiczne syntezy diamentu i regularnego azotku boru; Wszechświat No. 10 (246-252)
- [163] Szymański A. (1987): Problemy organizacyjno-techniczne rozwoju produkcji diamentu syntetycznego; Gosp. Sur. Min., t. 3, z. 2 (653-675)
- [164] Szymański A., Bakoń A. (1987): Practical uses of diamond; PWN/Horwood (w druku)
- [165] Takaoka N., Ozima M. (1978): Rare gas isotopic composition in diamonds; Nature No. 271 (45-46)
- [166] Teichmüller M., Teichmüller R. (1982): - w: Stach's Textbook Coal Petrography; Gebr. Bornträger Stuttgart
- [167] Tissot B., Durand B., Espitalie J., Combaz A. (1974): Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum; A. A. P. G. Bull. 58
- [168] Tolansky S. (1959): Diamond dodecahedron: some new observations; Ind. Diamond Rev., vol. 19 No. 218
- [169] Tolansky S. (1968): Graphitized natural diamond; Diamond Res.
- [170] Tolansky S. (1973): Distribution of type I and type II in African diamonds; Diamonds Res. (28-31)
- [171] Trofimow W. (1947): Mineralnyje resursy zarubieżnych stran; Gosgeolizdat, wyp. 7
- [172] Trofimow W. (1963): Usłowija obrazowania i zakonomiernosti raspriedielenija ałmazow w kimberlitach; Geol. rudnych miestorożdienij No. 2
- [173] Trofimow W. (1964): Geologiczeskije usłowija obrazowania ałmazow w kimberlitach; w sb.: "Problemy obrazowania rud", Izd. Niedra
- [174] Trofimow W. (1967): Osnownyje zakonomiernosti razmieszczienija i obrazowania ałmaznych miestorożdienij na drewnich platformach i w geosynklinalnych obłastiach; Izd. Niedra
- [175] Wadas R. (1974): Ferrimagnetism; PWN, Warszawa
- [176] Wadas R. (1987): Magnetism in Biology; PWN/Horwood (w druku)
- [177] Wagner P. (1917): The diamond fields of Southern Africa; Johannesburg (Orłow J. "Minerałogija Ałmaza, 1973)
- [178] Walenczak Z. (1981): Właściwości pamięciowe drobnodispersyjnych domieszek w minerałach i ich możliwość wykorzystywania; Biul. Inst. Geol. No. 334
- [179] Walenczak Z. (1987): Geochemia organiczna; Wyd. Geologiczne, Warszawa (s. 160)

- [180] Wasiliew W., Kowalskij W., Czerskij N. (1961): Problema proischozhdienija ałmazow; Jakutskije Knižnyje Izd.
- [181] Wasiliew W., Kowalskij W., Czerskij N. (1962): Gipoteza organičeskogo proischozhdienija ałmazow; Trudy Jakut. Fil. A. N. CCCP, Seria Geologija, wyp. 14
- [182] Wasiliew W., Kowalskij W., Czerskij N. (1967): Tajna proischozhdienija ałmazow; Izd. Znanije
- [183] Wasiliew W., Kowalskij W., Czerskij N. (1968): Proischozhdienije ałmaza; Izd. Niedra
- [184] Wdowykin G. (1970): Nowaja gieksagonalnaja modyfikacija ugljeroda w meteoritach; Geochimija No. 9 (1145-1448)
- [185] Wedlake R. (1979): Technology of diamond growth; in "The properties of diamond" ed. Field J. London Acad. Press (501-535)
- [186] Wentorf R. (1965): The behavior of some carbonaceous materials of very high pressures and high temperatures; J. Phys. Chem., vol. 69, No. 9 (3063-3069)
- [187] Wentorf R., Bovenkerk H. (1961): On the origin of natural diamonds; Astrophys. J. vol. 134, No. 3
- [188] Whittaker A. (1978): Carbon: a new view of its high-temperature behavior; Science, vol. 200, No. 19 (763-764)
- [189] Whittaker A. (1979): Carbon: occurrence of the carbene forms of carbon in natural graphite; Carbon, vol. 17 (21-24)
- [190] Whittaker A., Kintner P. (1969): Carbon; observation on the new allotropic form; Science, vol. 165, No. 3893 (589-591).
- [191] Whittaker A., Wolten G. (1972): Carbon: a suggested new hexagonal crystal form; Science, vol. 178, No. 4056 (54-56)
- [192] Wiberg K. (1964): Physical Organic Chemistry; N. York
- [193] Wiereszczagin L., Jakowlew E. (1973): K pierichodu ałmaza w mietaliczeskoje sostajanije; Zur. Eksper. i Teoret. Fiziki t. 17, No. 8 (422-424)
- [194] Wiereszczagin L., Jakowlew N., Buczniew M., Dymow B. (1977): Usłowija termodinamiczeskogo rawnowiesija ałmaza s različnymi ugljerodnymi materialami; Tiepłofizyka Wys. Temp. t. 15, No. 2 (316-321)
- [195] Wilde K. (1973): Kristallzuchtung, VEB Berlin
- [196] Williams A. (1932): The Genesis of the Diamond; London (s. 636)
- [197] Winogradow A., Kropotowa O., Ustinow W. (1965): Wozmožnyje istoczniki ugljeroda prirodných ałmazow po isotopnym danym C12/C13; Geochimija, No. 6 (643-651)
- [198] Winogradow A., Kropotowa O., Orłow J., Grinienko W. (1966): Isotopnyj sostaw kristalów ałmaza i karbonado; Geochimija, No. 12
- [199] Wiszniewskij A., Bielankina A. (1972): Wkluczenija w sinteticzeskich ałmazach; w knigie: "Eksperimentalnyje issledowanija mineraloobrazowanija w suchich okisnych i silikatnych sistemach", Izd. Nauka, Moskwa (22-27)
- [200] Wiszniewskij A., Palczik N. (1975): Grafyt w porodach popigajskoj struktury: razruszenije i pierichod w drugije fazy sistemy ugljeroda; Geoch. i Geofiz. No. 1 (67-75)
- [201] Wiszniewskij A., Szulman A., Podzjarej A., Bielankina A. (1974): Primiesi i wkluczenija w sinteticzeskich ałmazach i ich wlijanije na strukturu i swojstwa kristalów; w knigie: "Sinteticzeskije ałmazы w promyszliennosti", Izd. Naukowa Dumka, Kijew (41-47)