

Ю.Л.ОРЛОВ
МИНЕРАЛОГИЯ
АЛМАЗА



Академия наук СССР

Минералогический
музей

им. А. Е. ФЕРСМАН А

Ю. Л. ОРЛОВ

МИНЕРАЛОГИЯ АЛМАЗА

844



Издательство «Наука» · Москва 1973



О р л о в Ю. Л. **Минералогия алмаза.** Изд-во «Наука», 1973 г.

Описываются разновидности кристаллов и поликристаллических образований алмаза, структура, химический состав, дефекты в реальных структурах, кристалломорфология, свойства, типы месторождений, парагенезис и генезис алмаза. В работе приводятся новые данные, полученные автором в результате многолетних исследований кристаллов алмаза, обобщен большой литературный материал. Работа представляет интерес для широкого круга геологов, минералогов, а также специалистов других областей науки и техники, занимающихся изучением алмазов, их промышленной сортировкой и синтезом.

Табл. 26, рис. 85, библи. 661 назв.

Ответственный редактор

доктор геол.-мин. наук
Г. П. Б А Р С А Н О В

ПРЕДИСЛОВИЕ

В справочниках и курсах минералогии, опубликованных в различное время, сделаны описания алмаза на основании обобщения имевшихся к тому времени данных (Найу, 1801; Кокшаров, 1884; Dana, 1892; Hintze, 1904; Doelter, 1912; Вернадский, 1914—1922; Бетехтин, Болдырев и др., 1936; Dana a. o., 1944; Бетехтин, 1950; Бонштедт-Куплетская, 1960). Естественно, что в такого рода изданиях алмазы характеризуются весьма обобщенно, без показа кристалломорфологических, химических и физических особенностей их разновидностей, корреляции свойств алмазов между собой, без обсуждения многих дискуссионных вопросов.

Алмазы с разной степенью детальности охарактеризованы также в специальных главах монографий, посвященных описанию некоторых конкретных кимберлитовых и россышных месторождений или целых алмазоносных областей (Sutton, 1928; Polinard, 1929; Williams, 1932; Кухаренко, 1955; Бобриевич и др., 1955; Леонов, Прокопчук, Орлов, 1965). В таких работах описываются определенные месторождения и приводятся различные данные по исследованию алмазов из этих месторождений.

В последние годы отечественными и зарубежными исследователями опубликовано большое количество статей, освещающих результаты изучения кристалломорфологии, химического состава и разнообразных свойств кристаллов алмаза.

Таким образом, к настоящему времени накопился огромный фактический материал по изучению алмазов специалистами различных областей науки и техники, использовавших современные методы исследований. Однако он разрознен, что затрудняет возможность получить представление о детальности исследования кристаллов алмаза.

Опубликование специальной минералогической работы по алмазам, в котором был бы обобщен обширный фактический материал и показана степень изученности различных вопросов, представляется актуальным.

В течение ряда лет автором проводились исследования кристаллов алмаза. Было изучено большое количество алмазов из различных отечественных, а также из некоторых зарубежных месторождений.

Собранный в процессе исследований материал, анализ и обобщение обширных литературных данных позволили составить эту работу, в которой описываются разновидности кристаллов и поликристаллических образований алмаза, его структура, химический состав, дефекты в структуре реальных кристаллов, кристалломорфология, свойства, генетические типы месторождений, парагенезис, условия и методы синтеза алмазов. Данные минералогических исследований алмаза являются одним из основных необходимых материалов для решения вопроса о его генезисе. По этому вопросу существуют большие разногласия, высказано много противоречивых гипотез. Полученные нами данные позволили проанализировать вероятность различных

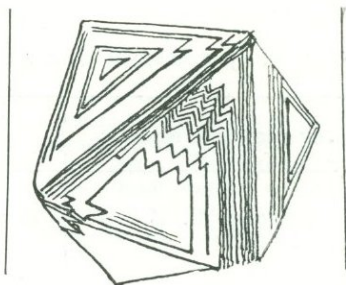
представлений и рассмотреть вопрос о генезисе алмаза в заключительной главе работы.

Автор выражает большую благодарность сотрудникам экспедиций Министерства геологии СССР и РСФСР, Министерства финансов СССР и лаборатории ВНИИБТ, предоставившим материалы для исследований, а также сотрудникам различных институтов, с которыми проводились совместные исследования: Е. А. Афанасьевой (ФИАН), Л. И. Анникиной (ГЕОХИ), С. А. Клевцера, А. В. Бочко, П. Н. Кодочигову, М. П. Глазунову (ИФХ АН), Я. А. Калашникову, Е. М. Фекличеву, И. В. Никольской (МГУ), А. С. Марфунину, Л. В. Бершову (ИГЕМ АН), О. И. Кропотовой (МГРИ), В. Ф. Миускову, А. А. Урусовской (Институт кристаллографии АН СССР), А. И. Корниловой (Университет дружбы народов им. П. Лумумбы), В. Н. Лазукину, А. И. Терентьевскому (Кафедра ядерной физики МГУ), Ю. А. Клюеву, Ю. А. Дуденкову, Г. С. Буберману (ВНИИалмаз), Е. В. Соболеву (Институт неорганической химии СО АН СССР).

Автор благодарен профессорам А. А. Кухаренко, И. И. Шафрановскому и В. П. Бутузову за полезные замечания, сделанные при ознакомлении с рукописью, глубоко признателен профессору Г. П. Барсанову за обсуждение различных вопросов в процессе исследований, а также А. Н. Петропавловской за большую помощь при подготовке рукописи к печати.

ГЛАВА I

РАЗНОВИДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ АЛМАЗА



Алмаз является минералом, представляющим собой одну из кристаллических модификаций углерода. Название его происходит от греческого слова *ἀδάμας* (адамас), что в переводе означает «непреодолимый» и отражает исключительную механическую стойкость этого минерала. Формы кристаллизации алмаза разнообразны: наряду с монокристаллами находятся поликристаллические агрегаты, имеющие различное строение.

Во всех курсах минералогии, в минералогических справочниках и монографиях, посвященных алмазам, при описании последних выделяются разновидности. В табл. 1 приведены краткие характеристики разновидностей алмаза, взятые из различных работ. Как видно из этой таблицы, кроме собственно алмазов, выделяются следующие разновидности: борт, стюартит, фрамезит, градиноподобный борт, дробеобразный борт, баллас и карбонадо. Разновидности представляют собой разные формы кристаллизации алмаза. При сопоставлении характеристик, приведенных различными авторами для этих разновидностей, обнаруживается, что одна и та же форма кристаллизации алмаза описывается иногда под разными названиями, поликристаллические образования смешиваются с монокристаллами. Так, например, одной из таких разновидностей алмаза является борт. Одни авторы относят к борту неправильные, искаженной формы монокристаллы, а также кристаллы интенсивно окрашенные или с большими дефектами, другие — только поликристаллические образования в виде зернистых сростков темного цвета. В некоторых случаях к борту одновременно относят как зернистые поликристаллические образования, так и неправильные монокристаллы с плохой окраской, непрозрачные и трещиноватые (Дэна и др., 1951).

По-разному характеризуется разновидность алмаза, называемая карбонадо. Одни авторы пишут, что карбонадо представляют собой сероватого или черного цвета микрозернистые плотные или пористые поликристаллические образования алмаза, имеющие неправильную форму (Бетехтин, Болдырев и др., 1936; Трофимов, 1947; Бетехтин, 1950; Дэна Дж. Д. и др., 1951; Бонштедт-Куплетская, 1960), другие отмечают, что карбонадо проявляются в виде многогранников правильной кристаллографической формы: октаэдра, куба и ромбододекаэдра (Вернадский, 1912—1922).

Специфическая форма кристаллизации алмаза, представляющая собой сферолиты радиально-лучистого строения, в одних случаях называется балласом, в других — бортом (Бетехтин, Болдырев и др., 1936; Трофимов, 1947; Бетехтин, 1950).

Вполне очевидно, что описания разновидностей алмаза в некоторых работах сделаны без строгого соблюдения определенного принципа, положенного в основу их выделения. Иногда смешиваются промышленная и минералогическая классификации.

Таблица 1

Описание разновидностей алмаза в курсах минералогии и минералогических справочниках

Литературный источник	Описание разновидностей
Вернадский В. И. (1912—1922)	Борт — окрашенные разности алмаза, которые представляют собой слабые твердые растворы ближе неизвестных, очень стойких веществ. Эти разности обладают особыми условиями генезиса и отличными от бесцветного алмаза физическими свойствами
Бетехтин А. Г., Бодырев А. К. и др. (1936)	Карбонадо — проявляется чрезвычайно редко в ясных кристаллических полиэдрах: для него описаны лишь плохо выраженные кубы, октаэдры, ромбические додекаэдры правильной системы. Это вещество черное, очень твердое, малопрозрачное, являющееся большей частью в неправильных пористых стяжениях и древовидных сростках мельчайших октаэдров, иногда принимающих форму более или менее правильных шаровых конкреций
Трофимов В. С. (1947)	Разновидности: <ol style="list-style-type: none"> 1. Собственно алмаз, чаще в отдельных кристаллах, реже в кристаллических группах. 2. Борт представляет собой шаровидные агрегаты радиально-лучистого строения, иногда заключающие в себе отдельные крупные кристаллы 3. Карбонадо обычно в виде плотных тонкозернистых, иногда пористых агрегатов сероватого или буровато-черного цвета Борт (синоним борте). К этому сорту алмазов относятся неправильные кристаллы, сростки и шарообразные лучистые агрегаты, по тем или иным причинам непригодные как ювелирное сырье. Большой частью они бывают окрашены в желтый, коричневый и серый цвета, но могут быть и бесцветными. В зависимости от внешней формы, цвета, трещиноватости и места добычи они разделяются на много классов. Так, различают более твердые бразильские борты, менее твердые капские, добываемые в Юго-Западной Африке, и австралийские, занимающие промежуточное положение
	Балласы , являющиеся до известной степени разновидностью борта, имеют шарообразную форму и структуру ядра, покрытого оболочкой. Обычно центральная часть их обладает более крупнокристаллической структурой, а оболочка — мелкозернистым строением и большей твердостью. Балласы тверже и прочнее обыкновенных карбонадо, но встречаются значительно реже последних. Капские балласы по своей твердости ниже бразильских
	Карбонадо (иначе черные алмазы) представляют собой тонкозернистые непрозрачные пористые агрегаты овальной формы без видимой спайности; окрашены они в темные цвета (серый, черный и реже зеленый). Согласно рентгенометрическим исследованиям (W. Gerlach) карбонадо являются агрегатом микроскопических зерен алмаза, сцементированных аморфным углеродом или графитом; поверхность их зерен обычно гладкая, блестящая, со смолистым и полуметаллическим блеском.

Таблица 1 (окончание)

Литературный источник	Описание разновидностей
Бетехтин А. Г. (1950)	Различают следующие разновидности карбонадо: с разноцветной и плотной эмалевидной наружной оболочкой (твердые); черные матовые, напоминающие внешним видом кокс (слабые); темно-серые куполовидные с внутренними мелкими пустотами (слабые); округлые, блестящие, слабопористые, темно-зеленые, средней твердости
Дэна Дж. Д. и др. (1951)	Борт — неправильной формы сростки и шаровидные лучистые агрегаты Карбонадо — тонкозернистые пористые агрегаты, окрашенные аморфным графитом и посторонними примесями в буровато-черный цвет Борт — зернистый, скрилокристаллический алмаз; серый до черного, цвет зависит от загрязнений и включений; без ясной спайности; сюда же относятся алмазы с плохой окраской или трещиноватые, не представляющие ценности как драгоценные камни Дробеобразный борт — разновидность борта с меньшим количеством примесей, молочно-белый до стального серого, сферические образования с радиальной структурой. Такие образования отличаются большой прочностью (малой хрупкостью) Градообразный борт — серый или серо-черный, в округлых формах; по виду похож на цемент; состоит из концентрических мутных алмазных корок и цементоподобного материала; твердость меньше, чем у обычного борта; при сгорании дает 1—3,5% золы Фрамезит — подобен обычному борту, но более трудно поддается шлифовке, часто содержит мелкие блестящие точки, очевидно, связанные с включениями алмазов; дает 4,5—6,5% золы Стевартит — магнитный борт, дающий 3—19,5% золы, частично состоящий из окислов железа Карбонадо — черный или серо-черный, плотный иногда зернистый до сплошного, твердость такая же, как у кристаллов, или превосходит твердость кристаллов и менее хрупок; удельный вес меньше, чем у алмаза, в связи с наличием пористости
Бонштедт-Куплетская Э. М. (1960)	Борт — зернистые и непрозрачные сростки, преимущественно серые и черные. В технике различают: разновидности борта (дробеобразный — shot bort, градообразный борт — hailstone bort, фрамезит, черный алмаз, стевартит), алмазную крошку, конго и др. Баллас — очень мелкие и шаровидные агрегаты большей частью лучистого строения Карбонадо — тонкозернистые плотные или пористого сложения агрегаты сероватого и черного цвета

С минералогической точки зрения представляет интерес классификация алмазов по разновидностям форм их кристаллизации, выделяемым по присутствию им тинноморфным особенностям, свидетельствующим о некотором отличии условий их роста. Очевидно, что монокристаллы образуются в других условиях кристаллизации, чем поликристаллические агрегаты, поэтому те и другие должны выделяться в две самостоятельные генетические группы.

Среди монокристаллов могут выделяться разновидности по существенному отличию кристаллографических форм их роста, характеру примесных дефектов и другим особенностям, приобретенным в процессе кристаллизации. Среди поликристаллических агрегатов могут выделяться разновидности по отличию их строения (яснозернистое, радиально-лучистое, скрытокристаллическое), которое определяется условиями их роста.

Если проанализировать с этой точки зрения имеющиеся в литературе описания разновидностей, то становится очевидным, что к собственно алмазам относят монокристаллы; в разновидности выделяются поликристаллические образования, отличающиеся внутренним строением. В большинстве случаев яснозернистые сростки называются бортом, сферолиты, имеющие радиально-лучистое строение, — балласом и специфические пористые или плотные сростки субмикроскопических зерен алмаза — карбонадо. При классификации, создаваемой по генетическому принципу, согласно которому монокристаллические и поликристаллические образования должны выделяться в разные группы, к борту не следует относить искаженные или интенсивно окрашенные кристаллы, а к карбонадо — черные алмазы, имеющие форму правильных многогранников или яснозернистое строение.

В некоторых работах выделяются такие разновидности, как дробеобразный борт, градиноподобный борт, фраземит и стюартит¹ (Дэна и др., 1951). Эти названия были введены А. Ф. Вильямсом (Williams, 1932). Однако из описаний этих разновидностей видно, что дробеобразный борт представляет собой сферолиты алмаза и, следовательно, должен относиться к балласам; фраземит тождествен карбонадо (Lonsdale, Milledge, 1965); стюартит по своему строению соответствует борту и отличается от него только повышенным содержанием включений магнетита, которые обуславливают его магнитные свойства.

Градиноподобный борт представляет собой кристаллы с мутной внешней зоной, имеющей зональное строение; этого вида кристаллы в последние годы стали называть алмазами с оболочкой (coated diamonds), и они должны относиться к разновидностям монокристаллов алмаза.

Нами выделено пять разновидностей среди монокристаллов алмаза, в которые входят и алмазы с оболочками, описывавшиеся ранее как градиноподобный борт. Уточнены характеристики разновидностей поликристаллических образований алмаза: балласа, борта и карбонадо. Зернистые сростки типа борта расчленены на две разновидности по отличию составляющих их индивидуумов. В целом среди кристаллов и поликристаллических образований алмаза выделено десять разновидностей (Орлов, 1965). Они не рассматриваются нами как разновидности самого минерального вида, которым обычно присваиваются самостоятельные названия. Все выделявшиеся ранее и вновь выделенные разновидности монокристаллов и поликристаллических образований представляют собой различные формы кристаллизации алмаза, обладающие определенными, отличающими их друг от друга типоморфными особенностями, которые показываются при описании разновидностей, а также в последующих главах, посвященных разным вопросам. Разновидности обозначены римскими цифрами; за описывавшимися в литературе поликристаллическими формами кристаллизации алмаза сохранены названия, принятые для них ранее.

При описании разновидностей сначала показываются их внешние особенности и характер внутреннего строения, а затем приводятся сведения о проявлении в них различных примесных центров, обуславливающих характерный комплекс свойств каждой разновидности. Природа этих центров,

¹ Впервые стюартит (stewartite) был выведен Дж. Сэттоном (Sutton, 1928).

к сожалению, в большинстве случаев определенно не установлена, поэтому при описании указываются проявления их в физических свойствах алмаза. Существующие в настоящее время представления о природе примесных центров, их предполагаемые структурные модели и влияние на физические свойства рассматриваются в главе IV.

РАЗНОВИДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

В результате проведенных исследований выявлено, что среди алмазов встречаются визуально хорошо различимые между собой разновидности кристаллов, которые отличаются формой роста, внутренним строением (текстурой) и характером примесных центров, обуславливающих определенный комплекс свойств.

В процессе кристаллизации алмаза образуются различные плоскогранные кристаллы. Их первичные формы, а также некоторые свойства часто бывают изменены эпигенетическими процессами растворения, коррозии, поверхностной пигментации, пластической деформации. В связи с этим в предлагаемой минералогической классификации, отражающей генетические особенности кристаллов, приобретенные ими в момент образования, разновидности их выделены по отличию плоскогранных форм роста и другим типоморфным особенностям, возникшим в процессе кристаллизации.

Первичные плоскогранные формы кристаллов в процессе растворения нередко преобразуются в кривогранные округлые формы. Эти формы являются вторичными, т. е. развившимися после кристаллизации, поэтому внешнее морфологическое отличие плоскогранных и кривогранных кристаллов не является основанием для выделения тех и других в самостоятельные генетические разновидности¹. Плоскогранные и округлые кристаллы, обладающие идентичным комплексом свойств, обусловленных определенными примесными дефектами, и имеющие одинаковое внутреннее строение, представляют собой формы роста и производные от них формы растворения какой-либо одной определенной разновидности. Так как кристаллы различных разновидностей имеют неодинаковое внутреннее строение и кристаллографические формы роста, то при воздействии процесса растворения эти особенности проявляются в скульптурах на поверхности граней, а также в морфологии их переходных (неустойчивых) форм растворения. На основании этого и других признаков можно легко визуально идентифицировать кристаллы, измененные в процессе растворения, с соответствующими им разновидностями плоскогранных кристаллов.

Ниже описываются разновидности плоскогранных кристаллов алмаза и показываются их формы, в разной степени измененные в процессе растворения².

Разновидность I. Среди плоскогранных кристаллов алмаза преобладают кристаллы, имеющие форму октаэдра с гладкими ровными гранями или со ступенчато-пластинчатым характером их развития. В последнем случае октаэдрический габитус кристаллов может быть сильно искажен в связи с появлением комбинационных неровных поверхностей вместо острых

¹ Естественно, что при создании кристалломорфогенетической классификации округлые и плоскогранные кристаллы должны выделяться в разные группы. Такая классификация была предложена, например, А. А. Кухаренко (1954), которым выделены формы роста, растворения, коррозии и регенерации.

² Более детально морфологические особенности форм роста и растворения различных разновидностей кристаллов описываются в главе V.

ребер, а также притуплением вершин неправильными поверхностями на месте граней куба. Таким образом развиваются сложные по виду кристаллы комбинационной формы и в некоторых случаях псевдоромбододекаэдрические и псевдокубические формы. Необходимо отметить, что растущими плоскими гранями во всех этих кристаллах являются грани $\{111\}$, а все другие формы образуются в связи с развитием неправильных комбинационных поверхностей, т. е. формой роста кристаллов этой разновидности является октаэдр. Очень редко на этих кристаллах наблюдаются идеальные плоские гранки (100), притупляющие некоторые вершины октаэдра и не имеющие габитусного развития.

Неизмененные формы роста описываемых плоскогранных кристаллов встречаются редко. Обычно они несут следы растворения, в результате чего на плоских гранях $\{111\}$ развиваются фигуры вытравливания и микроступность. Ребра или комбинационные поверхности замещаются кривогранными поверхностями. При значительном растворении плоскогранные формы преобразуются в округлые. В некоторых месторождениях (например, на Урале) кривогранные округлые формы растворения резко преобладают над плоскогранными кристаллами. Внешний вид плоскогранных кристаллов первой разновидности, неизмененных и в различной степени преобразованных в процессе растворения, показан на рис. 1.

Кристаллы первой разновидности прозрачны. При наблюдении в микроскопе (не в скрещенных николях) они не обнаруживают зонального строения. Большинство из них бесцветны, но часто бывает виден желтоватый нацвет, а иногда встречаются кристаллы ясно и интенсивно окрашенные в соломенно-желтый цвет. Имеется в виду первичная сингенетическая окраска кристаллов. Первично бесцветные или желтые алмазы могут быть позднее окрашены или изменить свою окраску под влиянием эпигенетических процессов пластической деформации (розовато-фиолетовая и дымчато-коричневая окраска) и поверхностной пигментации (пятнистая зеленая и бурая окраска). В подавляющем большинстве кристаллы первой разновидности представлены алмазами типа Ia, относительно обогащенными примесью азота (до $4 \cdot 10^{20}$ атом/см³). В них устанавливается наибольшая концентрация (до $4 \cdot 10^{20}$ центр/см³) двух азотных примесных центров, ответственных за определенные системы линий в спектрах поглощения в ИК-области (система линий A и В₂, с основными линиями 1282 см^{-1} и 1365 см^{-1} соответственно) и за сплошное поглощение в УФ-области начиная с 3200 \AA и ниже. Азот в этих кристаллах входит в структуру алмаза главным образом в виде ассоциированных атомов, не оказывающих влияния на парамагнитные свойства.

Для кристаллов первой разновидности характерно, что азот в форме отдельных («изолированных») атомов, изоморфно замещающих углерод и обладающих парамагнитными свойствами, составляет в них, как правило, приблизительно 0,001% (10^{15} атом/см³) от общего содержания примеси азота. Изредка находятся образцы (алмазы типа Ib) с относительно повышенным содержанием (до 10^{20} центр/см³) этого вида азотных парамагнитных центров. Очень небольшую долю (1—2%) составляют кристаллы с незначительным

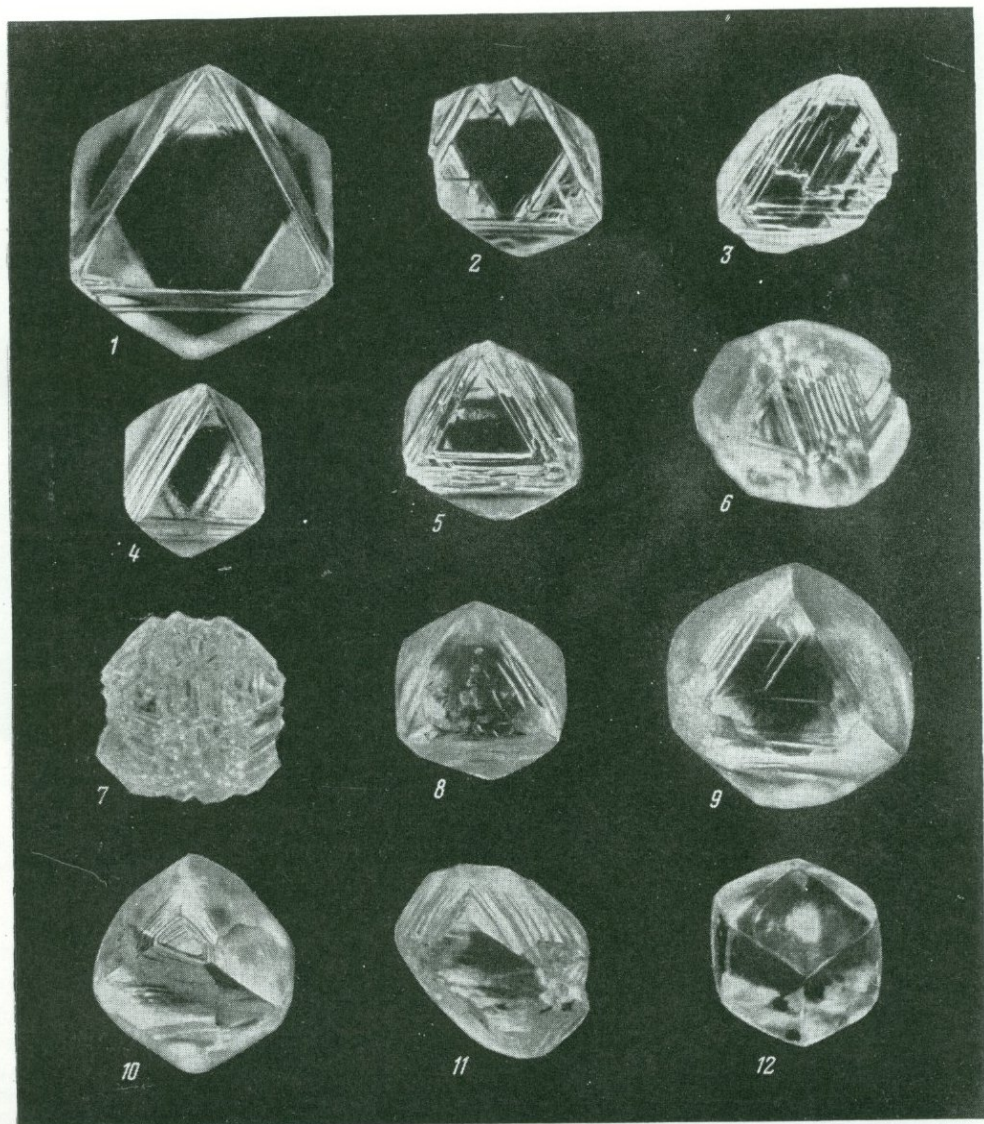
→

Рис. 1. Кристаллы алмаза первой разновидности

1—4 — октаэдры с различным характером развития граней. Якутия, трубка «Мир»; 5—7 — комбинационной формы кристаллы, образованные в результате ступенчато-пластинчатого развития граней $\{111\}$. Якутия, трубка «Мир»; 8—10 — кристаллы октаэдрического габитуса с кривогранными поверхностями растворения. Урал; 11 — додекаэдр с притупленными вершинами (форма роста с признаками незначительного растворения). Урал; 12 — гладкогранный додекаэдр (форма растворения). Урал

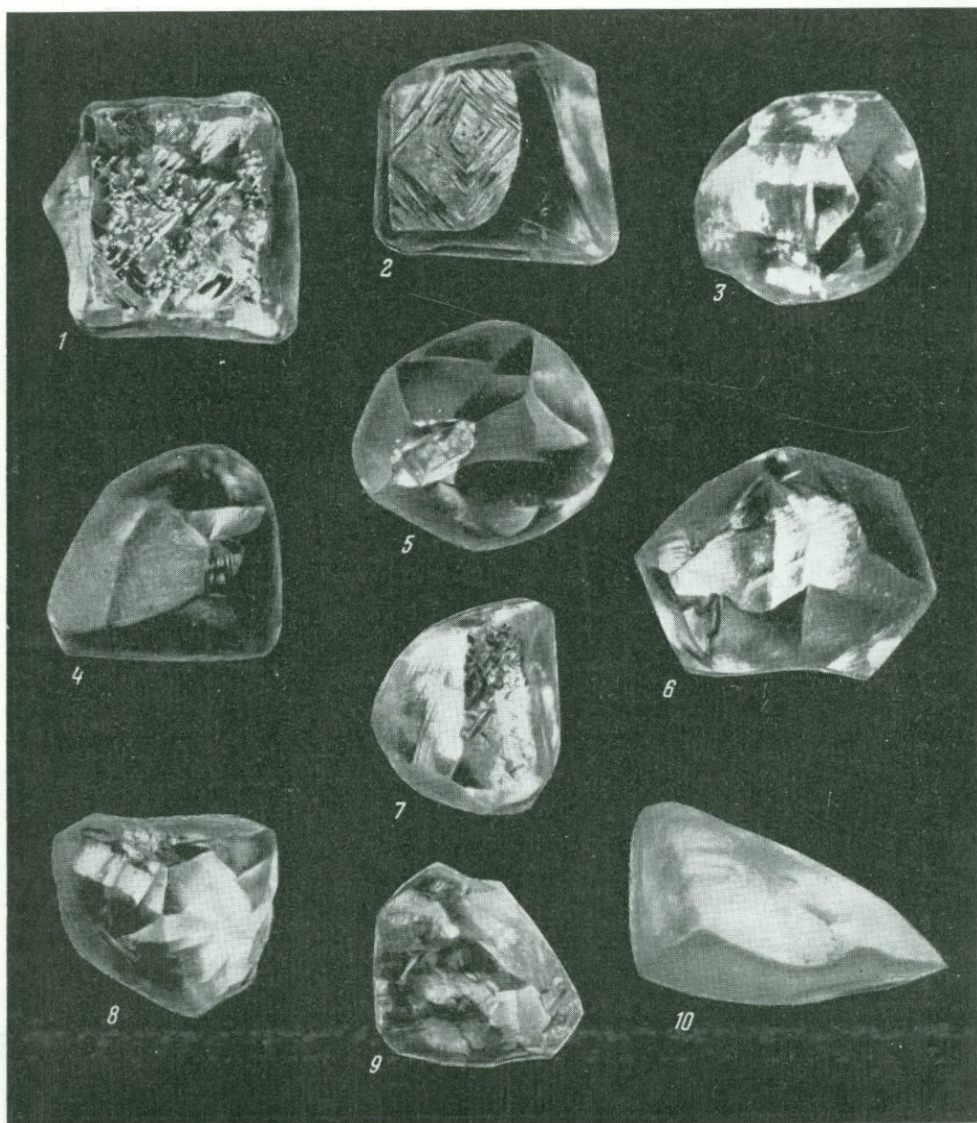
содержанием примеси азота (алмазы типа II и промежуточного типа). Для кристаллов первой разновидности характерен центр, ответственный за систему N3 в спектрах поглощения, обуславливающий, в частности, их желтую окраску и синюю люминесценцию. Концентрация этого центра в некоторых образцах достигает $\sim 10^{17}$ центр/см³. Незначительный процент от общего числа составляют кристаллы с существенной концентрацией других дефектных центров, ответственных за системы N9, H3, H4, S₁ и др. Обозначение различных систем в спектрах поглощения и фотолюминесценции, связь их с теми или иными предполагаемыми и установленными центрами показана в табл. 10.

Кристаллы первой разновидности количественно преобладают над другими разновидностями среди алмазов всех месторождений. Иногда они составляют до 98—99% от общего числа алмазов (например, Урал). В некото-



рых африканских месторождений (р. Бушимае и другие) среди алмазов в большом количестве находятся кристаллы с оболочками (coated diamonds) описываемые ниже под рубрикой четвертой разновидности, однако внутренними ядрами, на которых образуются оболочки, являются, как правило кристаллы первой разновидности.

Разновидность II. В некоторых месторождениях среди плоскогранных кристаллов алмаза находятся кристаллы кубической формы, для которых характерна интенсивная янтарно-желтая и зеленая окраска. В случае воздействия процесса растворения эти кристаллы преобразуются в кубоиды и при значительном растворении в додекаэдровиды, обладающие определенными морфологическими особенностями (см. гл. V). Внешний вид кристаллов второй разновидности показан на рис. 2. Кристаллы этой разновидности прозрачны и при наблюдении в микроскопе (не в скрещенных николях)



не обнаруживают зонального строения. Все они содержат примесь азота в существенных концентрациях (алмазы типа I). В них всегда устанавливается дефектный центр, ответственный за полосу поглощения с основной линией 1282 см^{-1} в ИК-области и сплошное поглощение в УФ-области начиная с 3200 \AA . В отличие от кристаллов первой разновидности в этих кристаллах отсутствует центр, ответственный за полосу поглощения с главной линией 1365 см^{-1} в ИК-области. Особенностью кристаллов второй разновидности является также повышенное содержание примеси азота (до $10^{17} \text{ атом/см}^3$) в форме отдельных атомов, являющихся парамагнитными центрами, что сближает эти кристаллы с алмазами типа Ib. Эти центры распределяются равномерно по всему объему кристаллов. В этой форме азот составляет от 0,1 до 1,0% от общего количества примеси этого элемента. Он обуславливает окраску кристаллов, интенсивность которой зависит от концентрации пара-

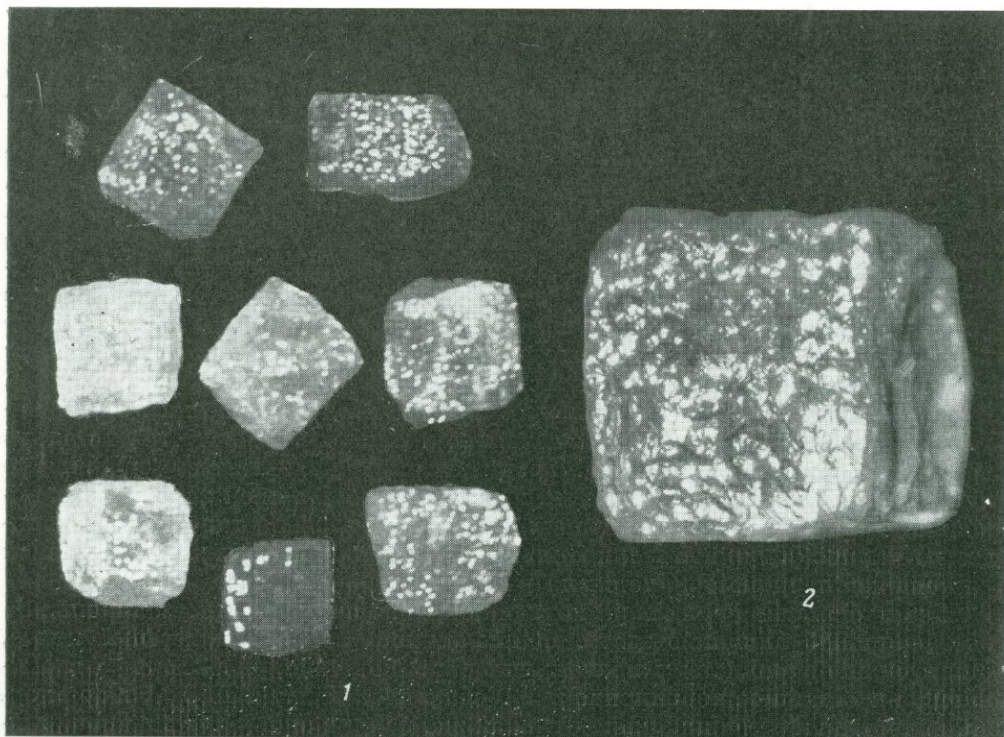


Рис. 3. Кристаллы алмаза третьей разновидности

1 — кубические кристаллы (монокристаллы, сростки и двойники прорастания) бесцветные, светло-серые и темные. Якутия, трубка «Айхал»; 2 — кубический кристалл; поверхности граней сплошь изъедены фигурами травления. Якутия, трубка «Айхал»

Рис. 2. Кристаллы алмаза второй разновидности

1—2 — кубические кристаллы с округлыми ребрами. Приленская область; 3—6 — кривогранные формы растворения (кубоиды) с реликтами кубических граней. Приленская область; 7—10 — различного габитуса комбинационные кривогранно-плоскогранные кристаллы, возникшие в результате неравномерного, одностороннего растворения кубических кристаллов. Приленская область

магнитных центров, ответственных за поглощение в видимой области начиная с 550—500 нм. Часто кристаллы обнаруживают желтую и желто-оранжевую фотолюминесценцию (система S_1 с главными линиями 5034 и 5107 Å). Центр, ответственный за систему N_3 , для них не характерен и устанавливается иногда только в незначительных концентрациях, не влияющих на окраску и фотолюминесценцию.

Среди алмазов из различных месторождений кристаллы разновидности II составляют разную долю от общего их числа, но, как правило, они редки. В месторождениях Советского Союза они встречаются среди алмазов из россыпей Урала, Приленской и Анабарской областей, очень характерных для алмазов, находящихся в третичных россыпях Украины и Северного Казахстана. В партиях алмазов из кимберлитовых трубок «Мир» и «Айхал» кристаллы описываемой разновидности нами не встречались, однако среди алмазов из трубки «Удачная» они находились нередко. Из зарубежных месторождений эти кристаллы наблюдались нами среди алмазов из трубки «Кимберлей»¹ и из других месторождений Африки. По имеющимся в литературе описаниям алмазов из месторождения Мерфрисборо (Арканзас, США), можно сделать определенный вывод, что кристаллы второй разновидности находились и в этом месторождении.

Р а з н о в и д н о с т ь III. Среди алмазов встречаются кубические и реже комбинационной формы (октаэдр + ромбододекаэдр + куб) кристаллы, сильно отличающиеся внешним обликом, а также внутренним строением и рядом свойств от кубических кристаллов первой, второй и описываемых ниже алмазов четвертой разновидности. Кристаллы третьей разновидности представляют собой полупрозрачные, бесцветные или в различной степени серые или почти черные непрозрачные алмазы. Для них характерны параллельные и неправильные сростки, а также двойники прорастания по шпинелевому закону. Внутреннее строение кристаллов третьей разновидности сложно. В центре их имеется бесцветная прозрачная зона, а во внешней части находятся микроскопические включения (см. описание текстуры кристаллов третьей разновидности в гл. IV). Эти включения обуславливают серую и темную окраску кристаллов. В связи с наличием во внешней зоне многих дефектов, при растворении на гранях кристаллов развивается большое количество мелких фигур вытравливания. Внешний вид кристаллов описываемой разновидности иллюстрируется на рис. 3.

Все кристаллы третьей разновидности представлены алмазами типа I, обогащенными примесью азота. В них устанавливается примесный центр, ответственный за систему поглощения с главной линией 1282 см^{-1} в ИК-области и сплошное поглощение в УФ-области начиная с 3200 Å. Характерно, что в структуре этих кристаллов так же, как и в кристаллах второй разновидности, не устанавливается дефектный центр, ответственный за систему линий поглощения 1365 см^{-1} . Парамагнитные центры, образуемые одиночными атомами азота, изоморфно замещающими углерод, в этой разновидности кристаллов отсутствуют. В спектрах поглощения в ИК-области, получаемых от кристаллов третьей разновидности, наблюдаются дополнительные полосы, появление которых связывается с дефектами и включениями, находящимися во внешней зоне кристаллов. Иногда проявляется спектр ЭПР, состоящий из одной линии ($g = \sim 2,0$), отличающийся от спектра, возбуждаемого одиночными атомами азота. Возможно, что парамагнитный центр, ответственный за этот спектр, обусловлен структурными дефектами и включениями, находящимися во внешней зоне кристаллов. Значительная часть кристаллов обладает способностью люминесцировать при возбуждении ультра-

¹ Материалы из коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

фиолетовыми лучами. Светятся они характерным белесым цветом с желтовато-зеленым оттенком, причем наблюдается зональное свечение: внутренняя часть кристаллов люминесцирует голубым цветом, а внешняя — желтовато-зеленым. Кристаллы третьей разновидности характерны для алмазов из кимберлитовой трубки «Айхал», где они составляют значительный процент от общего числа кристаллов, особенно в крупных классах. Они встречаются также среди алмазов из трубок «Удачная», «Мир» и некоторых зарубежных месторождений.

Разновидность IV. Среди алмазов встречаются кристаллы, которые имеют зональное строение, отчетливо видимое невооруженным глазом, если на них есть сколы. Этого вида кристаллы называются в литературе алмазами в оболочках (coated diamonds), так как внешняя зона кристаллов, обычно мутная, молочно-белая, сероватая или в различной степени окрашенная в желтый или зеленый цвет, сильно отличается от внутреннего ядра, как правило, представленного прозрачным кристаллом. Эти кристаллы напоминают хорошо известные кристаллы в «рубашках», например кварца или кальцита. Внешняя зона — оболочка — имеет специфическое строение, которое вскрывается на рентгено-дифракционных томограммах (см. гл. IV). Внешняя форма плоскогранных кристаллов алмаза с оболочками разнообразна: они находятся в форме октаэдров с ровными гранями или ступенчато-пластинчатым характером их развития, а также в форме кубов и комбинационных кристаллов (октаэдр + ромбододекаэдр + куб). При растворении на гранях кристаллов с оболочками образуются многочисленные микроскопические фигурки травления, как правило, сплошь изъедающие поверхность граней. При значительном растворении происходит преобразование плоскогранных кристаллов в округлые формы. Внешний вид различных по форме кристаллов четвертой разновидности показан на рис. 4.

В отношении распределения примесных центров азота, ответственных за ряд характерных свойств алмаза, кристаллы с оболочками сильно отличаются от других разновидностей. Внутренним частям их, представленным прозрачными кристаллами, присущи те же особенности, что и кристаллам первой разновидности. В окрашенных внешних зонах (оболочках) всегда устанавливается повышенное содержание (10^{17} атом/см³ и более) примеси азота в парамагнитном состоянии. Парамагнитные центры распределяются по оболочке неравномерно и вызывают окраску желтую или зеленую, в зависимости от концентрации. В оболочках отсутствует азот в форме пластинчатых сегрегаций.

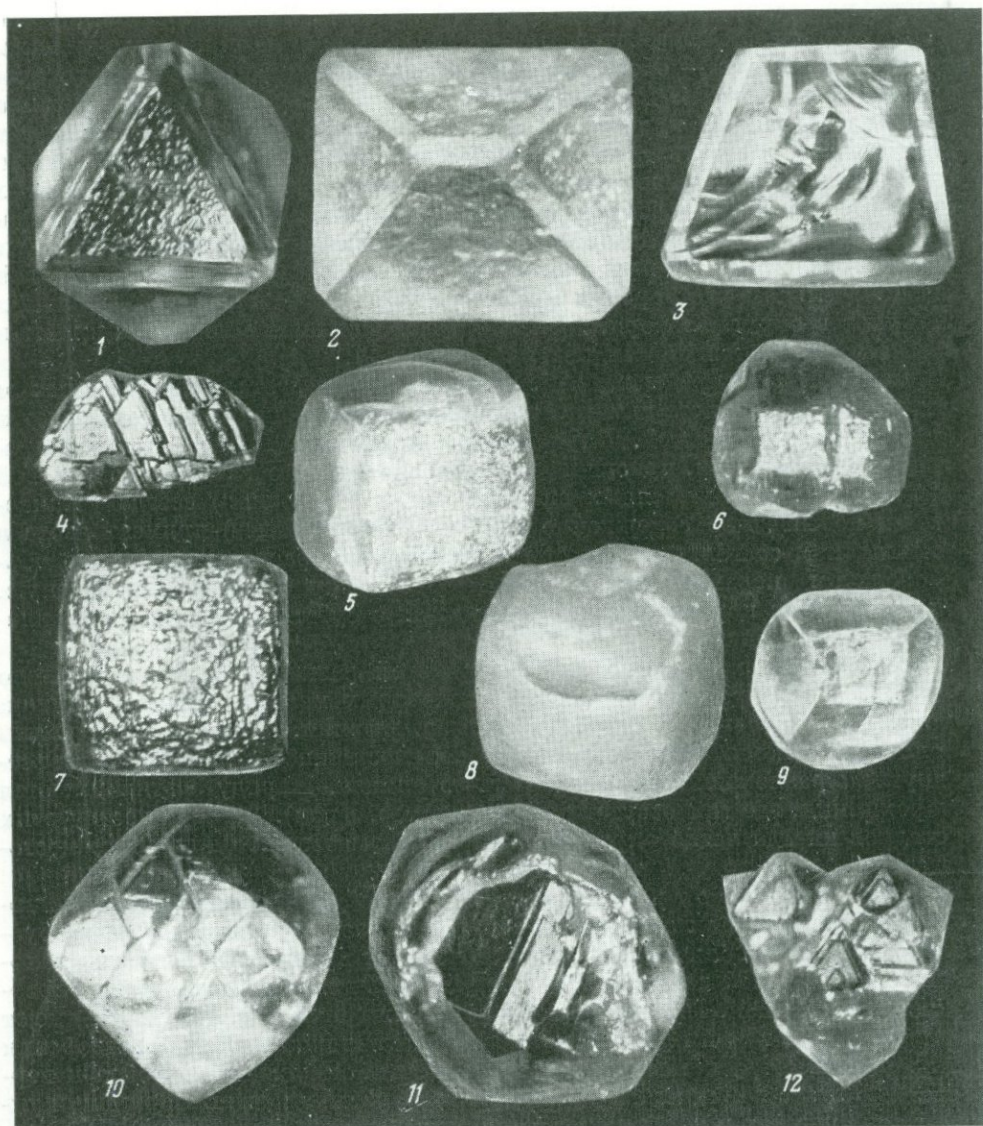
Относительное количество кристаллов этой разновидности неодинаково среди алмазов из разных районов. В некоторых месторождениях Якутии, Украины и зарубежных стран (например, Африки, Бразилии) кристаллы с оболочками находятся часто, а иногда количественно преобладают над всеми другими разновидностями кристаллов алмаза. Наряду с этим имеются месторождения, где они отсутствуют (например, Урал). По количеству этих кристаллов иногда легко определить партию алмазов того или иного месторождения.

Разновидность V. Кристаллы пятой разновидности представляют собой темные или совершенно черные алмазы, окраска которых обусловлена большим количеством сингенетических включений графита, находящихся во внешней зоне кристалла. Центральная часть кристалла прозрачная и бесцветная. Плоскогранные кристаллы этой разновидности имеют форму октаэдра, как и кристаллы первой разновидности. При растворении на них развиваются кривогранные поверхности, округляющие ребра и вершины, и при этом кристаллы приобретают комбинационную форму или типичную округлую форму додекаэдроида. На комбинационных и округлых

кристаллах этой разновидности вершины осей L_4 бывают совершенно прозрачными и бесцветными в связи с удалением на этих участках кристалла в результате растворения внешней черной зоны с графитом. Последняя сохраняется на реликтовых площадках октаэдрических граней или на вершиниках: 111: додекаэдридов.

Наряду с отдельными монокристаллами иногда встречаются сростки двух-трех кристаллов этой разновидности, т. е. у этих кристаллов имеется тенденция к образованию поликристаллических сростков типа описываемой ниже седьмой разновидности. Типичные образцы алмазов пятой разновидности показаны на рис. 5.

Примесные центры в кристаллах пятой разновидности изучены слабо. Атомы азота образуют в структурах этих кристаллов два наиболее распространенных центра, ответственных за систему поглощения с основными ли-



ниями 1282 см^{-1} и 1365 см^{-1} в ИК-области. В видимой области наблюдается поглощение 550 нм , что наиболее вероятно связано с дефектами, находящимися в большом количестве во внешней зоне. В ЭПР-спектрах наблюдается одиночная линия ($g \simeq 2,0$ ϑ), как в кристаллах третьей разновидности. Некоторые образцы люминесцируют в УФ-лучах. При этом чистая прозрачная середина кристалла светится голубым цветом (система N 3), а внешняя зона с большим количеством включений — желтым или желто-оранжевым цветом.

Кристаллы пятой разновидности часто находятся среди алмазов из россыпей Приленской и Анабарской областей. Значительно реже они встречаются в других якутских месторождениях (трубки «Мир», «Айхал» и «Удачная») и в россыпях Урала. Кристаллы этой разновидности находились также среди алмазов зарубежных месторождений.

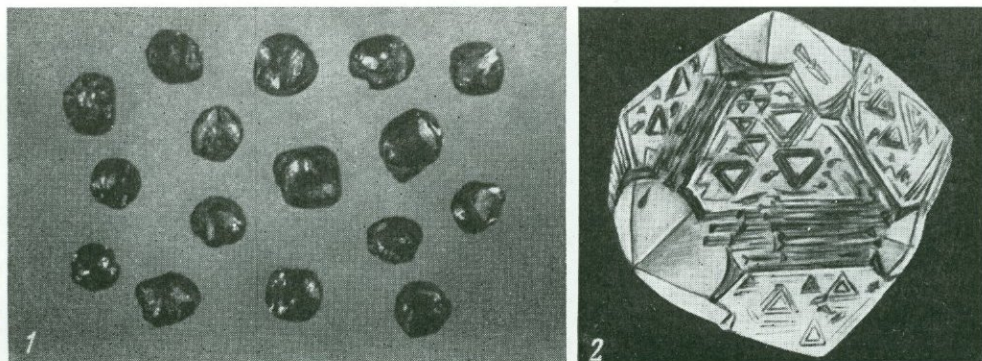


Рис. 5. Кристаллы алмаза пятой разновидности

1 — октаэдрического габитуса кристаллы с внешними зонами, насыщенными включениями графита, формы округлены в результате развития криволинейных поверхностей растворения. Якутия, р. Эбеллях; 2 — типичный кристалл пятой разновидности с прозрачными бесцветными вершинками (конуса растворения, на которых уничтожена внешняя зона с черными включениями графита). Якутия. Приленская область

Рис. 4. Кристаллы алмаза четвертой разновидности (алмазы с оболочками — coated diamonds)

1—2 — октаэдрические кристаллы с тонкими желтыми оболочками; ребра и вершины слабо притуплены гранями (110) и (100). Якутия, трубка «Айхал»; 3 — осколок октаэдрического кристалла с оболочкой; на изломе хорошо видна окрашенная в желтый цвет внешняя зона (оболочка), четко отделяющаяся от бесцветного ядра. Якутия, трубка «Мир»; 4 и 12 — тонкая желтая оболочка на параллельных сторонах октаэдрических кристаллов. Якутия, трубка «Мир»; 5—9 — кубической и комбинационной формы кристаллы с толстыми оболочками. Африка; 10 — кристалл с оболочкой, имеющий форму додекаэдра; видны каналы травления, идущие по спайности. Африка; 11 — округлый кристалл с мутной молочно-белой оболочкой; с одной стороны на сколе вскрыт бесцветный октаэдрический кристалл первой разновидности, вокруг которого образована оболочка. Африка



РАЗНОВИДНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ АЛАЗА

Поликристаллические формы кристаллизации алмаза разнообразны. Среди них выделяются сферолиты — балласы, имеющие радиально-лучистое строение, яснозернистые агрегаты — борт и скрытокристаллические образования — карбонадо, состоящие из субмикроскопических зерен алмаза. Очевидно, что сферолиты алмаза и скрытокристаллические образования типа карбонадо кристаллизуются в специфических условиях роста по сравнению с монокристаллами. Они имеют определенное строение и могут быть легко идентифицированы. В отношении яснозернистых агрегатов, относимых к борту, отметим следующее. Иногда встречаются сростки нескольких индивидуумов описанных выше разновидностей монокристаллов алмаза. Такие

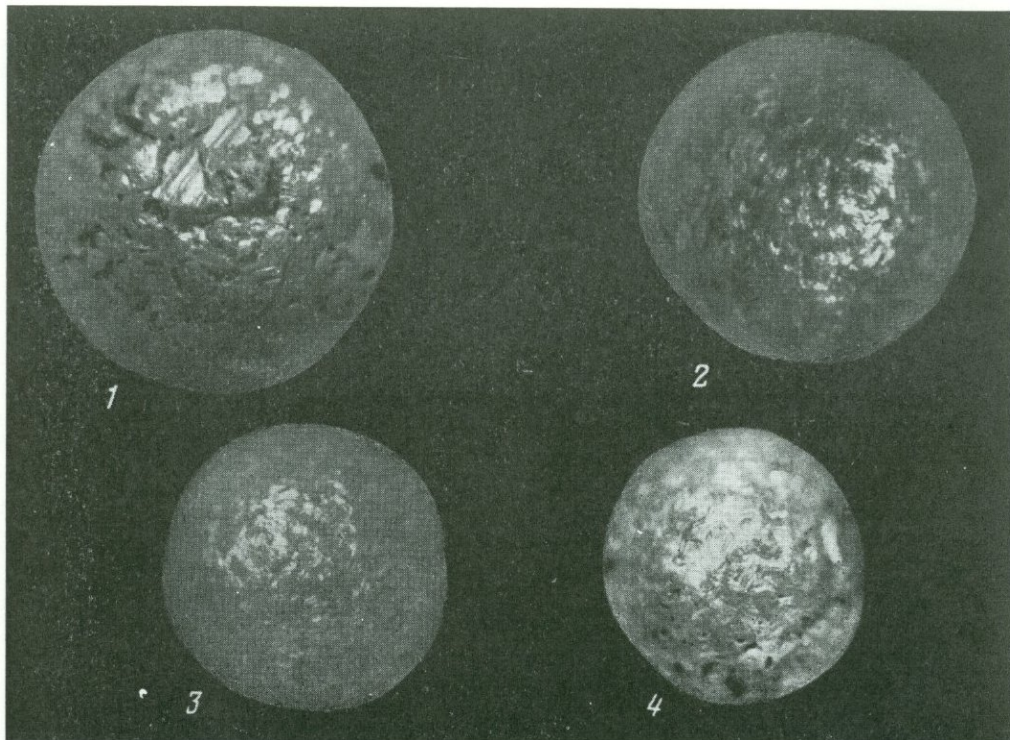


Рис. 6. Сферолиты алмаза (балласы, разновидность VI)

1 — сферолит с одним крупным лучом-сектором, выделяющимся на поверхности. Урал, Красновшерский район; 2—4 — черный и темно-серые тонколучистые сферолиты. Бразилия

сростки, например, нередки для кристаллов третьей и пятой разновидностей, что указывалось при их описании. В связи с тем, что в основу выделения разновидностей нами положены признаки, свидетельствующие о некотором существенном отличии условий роста форм кристаллизации алмаза, эти сростки, встречающиеся значительно реже, чем составляющие их монокристаллы, не относятся к разновидностям поликристаллических образований алмаза. Под яснозернистыми агрегатами алмаза, относимыми к борту, имеются в виду сростки многочисленных мелких зерен алмаза с большим коли-

чеством включений сингенетического графита, явно образующиеся в других условиях, чем монокристаллы и случайные сростки их двух-трех индивидуумов.

Наряду с этим среди алмазов встречаются сростки трех-четырех определенного типа кристаллов, которые, как правило, не находятся в виде отдельных индивидуумов, т. е. для них обычна кристаллизация в виде сростков. В связи с этим они выделены из монокристаллов и описываются среди поликристаллических образований под рубрикой седьмой разновидности. Среди яснозернистых агрегатов находятся образцы, отличающиеся характером их строения и составляющих их индивидуумов. Ниже под названием борта описываются две разновидности, которые внешне отличаются друг от друга, но генетически, как это будет видно из их характеристики, они близки между собой и могут выделяться под одним названием.

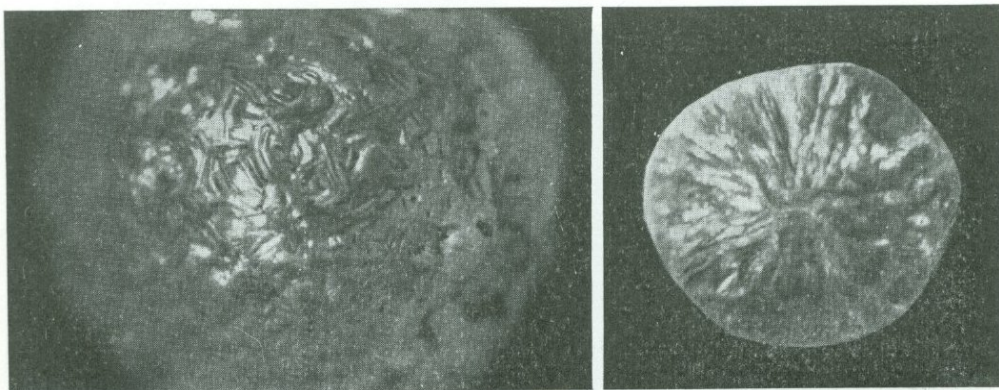


Рис. 7. Морфологические особенности сферолитов алмаза

1 — бесцветный крупноручейный сферолит с типичным характером его поверхности. Урал, Красновишерский район; 2 — излом сферолита; видно радиально-лучистое строение. Урал

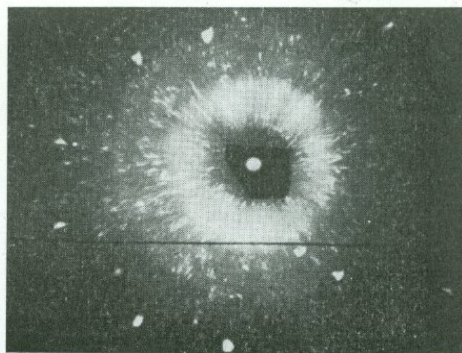
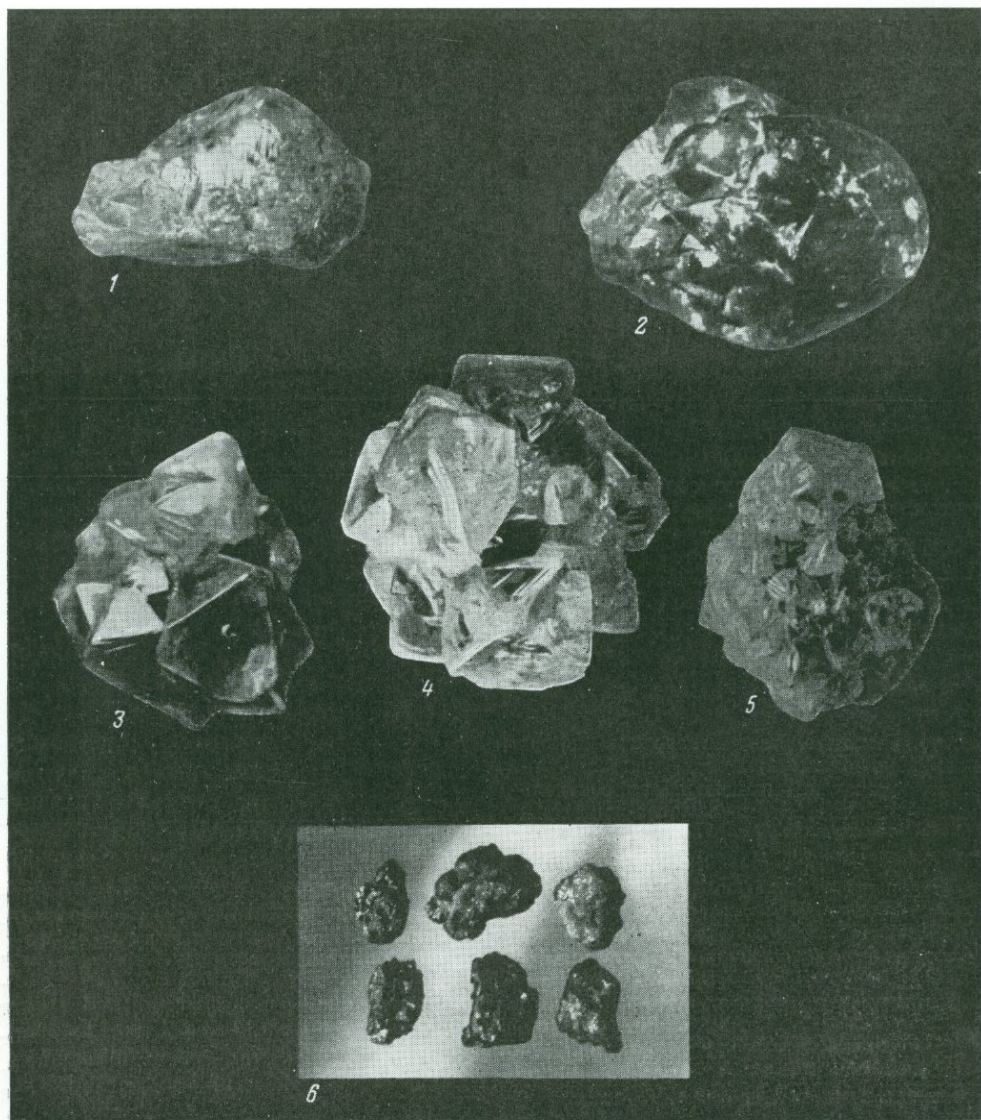


Рис. 8. Рентгенограмма сферолита-балласа (рис. 6, 1) с одним увеличенным лучом-сектором, обуславливающим появление отдельных крупных пятен, как от монокристалла

Разновидность VI (баллас). Среди алмазов встречаются сферолиты, имеющие радиально-лучистое строение, которые называются балласами. Обычно балласы имеют форму совершенно правильных шаров (рис. 6), но наряду с этим встречаются образцы каплевидной и грушевидной формы. У большинства образцов балласа на поверхности наблюдается характерная скульптура (рис. 7, 1), которая является хорошим внешним диагностическим признаком балласа, позволяющим отличить их от монокристаллов, имеющих в некоторых случаях шаровидный облик. Радиально-лучистое строение балласов обнаруживается на сколах (рис. 7, 2). Составляющие

балласы монокристаллические лучи в разных образцах имеют неодинаковые размеры. Характер строения балласов хорошо вскрывается на получаемых от них рентгенограммах. По размеру пятен и наличию или отсутствию колец видно, имеют ли те или иные образцы равномерное тонколучистое строение или же в них есть крупные лучи в виде секторов, от которых на рентгенограммах получаются рефлексии в виде отдельных крупных пятен (рис. 8). Встречаются балласы бесцветные, сероватые и совершенно черные. Для некоторых из них характерен молочный, опаловидный отлив, который бывает виден в светлоокрашенных образцах. Темный цвет балласов обусловлен наличием мелких темных включений (очевидно, графита), концентрирующихся во внешней части сферолита. Когда включений много, и баллас становится совершенно черным, по внешнему виду он очень напоминает дробинку, в связи с чем, очевидно, А. Ф. Вильямс (Williams, 1932) выде-



лил эту разновидность алмаза под названием «дробеобразный борт» (shot bort).

Балласы являются редкой формой кристаллизации алмаза. В отечественных месторождениях типичные балласы находились нами только среди алмазов из уральских россыпей. Хорошо известны балласы из Бразилии и Южной Африки (Капская провинция).

Разновидность VII. Эта разновидность представляет собой сростки полупрозрачных от находящихся в них дефектов (трещин и включений графита) кристаллов алмаза, имеющих обычно желтоватый нацвет. Формой роста кристаллов, составляющих эти сростки, является октаэдр. При растворении сначала развиваются комбинационные плоскогранно-криволинейные формы, сохраняющие октаэдрический габитус, затем — додекаэдрониды. На поверхности подвергнутых растворению кристаллов имеется

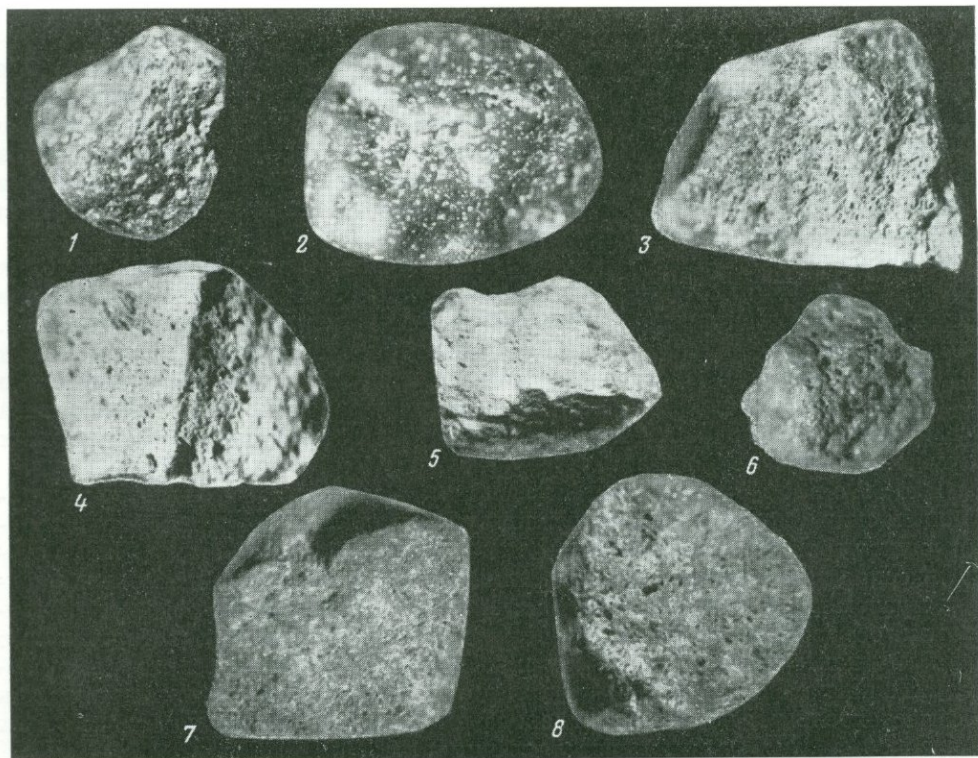


Рис. 10. Поликристаллические сростки субмикроскопических зерен алмаза (карбонадо, разновидность X)

1, 2 и 6 — зерна с естественной поверхностью. Бразилия; 3—5, 7—8 — зерна с поверхностями механического излома. Бразилия

←

Рис. 9. Поликристаллические сростки алмаза

1—2 — сростки характерных желтоватых кристаллов алмаза, имеющих много включений и внутренних трещин (разновидность VII). Якутия, р. Эбеллях; 3—5 — друзоподобные сростки хорошо ограниченных прозрачных мелких кристалликов (борт, разновидность VIII). Якутия, трубка «Мир»; 6 — сростки неограниченных мелких зерен алмаза (борт, разновидность IX). Якутия, трубка «Мир»

много узких, идущих в разных направлениях каналов травления, развитых по многочисленным трещинкам, находящимся в этих кристаллах. Каналы развиваются также по границам срастания отдельных индивидуумов сростков. В целом сростки имеют неправильную форму. Размеры отдельных индивидуумов в этих сростках относительно крупные (4—5 мм). Внешний вид этой разновидности поликристаллических образований алмаза иллюстрируется на рис. 9, 1 и 2. Отметим, что эта разновидность очень характерна для алмазов из россыпей Приленской области и р. Эбеллях (Анабарский массив).

Разновидность VIII (борт). Эта разновидность представляет собой агрегат многочисленных хорошо ограненных мелких кристалликов более или менее одинакового размера. Сростки в целом имеют овальную или шаровидную форму и напоминают собой желвакоподобные друзы мелких кристалликов. Форма роста отдельных составляющих сростки индивидуумов — октаэдры, часто со ступенчато-пластинчатым характером строения граней, что приводит к развитию псевдоромбододекаэдрических форм. Обычно внутри таких сростков, если кристаллы прозрачны, просматривается темное зернистое ядро. Это ядро представляет собой агрегат зерен алмаза неправильной формы, темных от включений графита. По своему строению оно аналогично описываемой ниже девятой разновидности. Наружная зона сложена прозрачными кристалликами. Внешний вид такого характера яснозернистых агрегатов алмаза иллюстрируется на рис. 9, 3—5. Они характерны для месторождений Мир и Айхал.

Разновидность IX (борт). Эта разновидность яснозернистых агрегатов алмаза имеет вид неправильных кусков. Составляющие их зерна хорошо различимы; они не имеют правильной кристаллографической формы. Агрегаты непрозрачны, темно-серые и совершенно черные; иногда имеют неравномернозернистое строение. Внешний вид этого наиболее типичного борта показан на рис. 9, 6. Такого характера агрегаты часто встречаются среди алмазов из трубков «Мир» и «Айхал»; они обычны также и для многих зарубежных месторождений.

Разновидность X (карбонадо). Разновидность алмазов под названием «карбонадо» выделена давно и указывалась уже в ранних минералогических работах и справочниках (Дэна, 1892; Hintze, 1904 и др.). Эта специфическая разновидность сильно отличается от всех других алмазов и с полным правом может выделяться не только как разновидность поликристаллических образований алмаза, а как разновидность самого минерального вида, так как существенное отличие изотопного состава и строения карбонадо (Виноградов и др., 1966) от всех других алмазов дает основание думать о самостоятельном источнике углерода и каких-то специфических условиях образования этой формы кристаллизации алмаза.

Карбонадо представляют собой скрытокристаллические или микрозернистые образования, имеющие вид неправильных кусков или обломков, обычно с более или менее округлыми кромками и углами (рис. 10). На рентгенограммах, снятых с карбонадо, видны гало и кольца, которые появляются при съемке тонкодисперсных веществ. Кольца по своему положению соответствуют главнейшим межплоскостным расстояниям в решетке алмаза. Размеры отдельных зерен, слагающих карбонадо, не превышают 20 мк. У одних образцов карбонадо поверхность бывает матовой, у других — эмалевидной, блестящей. Встречаются плотные кремнеподобные куски с гладкой поверхностью, а также сильно пористые, шлакоподобные. Поры часто бывают заполнены силикатным материалом и окислами железа (Trueb, Butterman, 1969). Карбонадо непрозрачны и имеют различную окраску: темно-серую, зеленовато-серую, розоватую, коричневую, а также темно-

коричневую и темно-фиолетовую. Как правило, поверхность карбонадо окрашена более интенсивно: иногда снаружи они бывают совершенно темными, а внутри имеют светлую окраску.

Некоторые исследователи, наблюдая на рентгенограммах, снятых с карбонадо, гало, аналогичные получаемым от аморфных, стеклоподобных веществ, предполагали, что в карбонадо, кроме микроскопических кристаллических зерен алмаза, имеется какая-то аморфная цементирующая фаза (Футергендлер, 1964; Gerlach, 1924). Однако электронно-микроскопические исследования не подтвердили эту точку зрения и показали, что между зернами, составляющими карбонадо, нет цементирующего вещества и они связаны межкатомными силами (Trueb, Butterman, 1969).

Карбонадо в больших количествах находилось в Бразилии (штат Баия), известны они также в Венесуэле и Южной Африке. Среди алмазов из отечественных месторождений тождественных образований нами встречено не было.

В следующих главах при описании химического состава алмазов, дефектов в структурах кристаллов, внутреннего их строения, морфологии и различных свойств алмазов приводится фактический материал и обращается внимание на особенности охарактеризованных выше разновидностей.

Сейчас добываются и изучаются алмазы в больших количествах из многих месторождений. Возникает необходимость сравнивать алмазы из разных районов и выявлять их отличия для решения целого ряда вопросов. При этих исследованиях идентификация алмазов с определенными разновидностями их кристаллов и поликристаллических образований, выяснение количественного соотношения разновидностей между собой имеет большое значение. В разных месторождениях распространенность тех или иных разновидностей кристаллов и поликристаллических образований алмаза неодинакова. Во всех месторождениях преобладают кристаллы первой разновидности, но, как правило, встречаются и другие разновидности кристаллов и поликристаллических форм алмаза. При сопоставлении распространенности различных разновидностей в разных месторождениях отчетливо выявляется специфика алмазов каждого из них. Эти данные представляют интерес и для решения вопроса о генезисе алмазов. Для каждой разновидности характерны определенные дефектные центры, а также некоторые другие типоморфные особенности. Возникновение тех или иных дефектных примесных центров, текстурных и морфологических особенностей у кристаллов алмаза определяется $P - T$ -условиями, степенью насыщения расплава углеродом, скоростями роста. Из анализа генетического взаимоотношения различных разновидностей устанавливается некоторая закономерность в последовательности их кристаллизации¹. Очевидно, в будущем при выяснении конкретных условий образования тех или иных типоморфных особенностей форм кристаллизации алмаза эти данные позволят составить обоснованное представление о развитии сложного процесса кристаллизации алмаза в природе.

¹ Этот вопрос рассматривается в главе X.

ГЛАВА II

СТРУКТУРА АЛМАЗА



Вопрос о структуре алмаза до настоящего времени еще остается в некоторых аспектах дискуссионным. Нет единого общепризнанного мнения о том, существует одна или несколько структурных модификаций алмаза. Высказываются различные взгляды, основывающиеся на теоретическом анализе или некоторых экспериментальных данных.

В XVIII—XIX вв. на первых этапах исследования алмазов по внешней форме их кристаллов было установлено, что они относятся к кубической сингонии, что не вызывало никаких сомнений. Однако относительно их кристаллографического класса почти сразу же возникла дискуссия. Изучение внешней формы кристаллов алмаза привело большинство кристаллографов того времени к выводу, что алмазы относятся к гексаэдраэдрическому классу (T_d) кубической сингонии (Mohs, 1824; Naumann, 1828; Rose, 1853; Breithaupt, 1847; Miller, 1852; Федоров, 1899; Эддисон, 1898; Groth, 1878; Martin, 1878; Des Cloizeaux, 1877; Weiss, 1880 и др.) К этому выводу исследователи пришли на основании того факта, что среди алмазов изредка встречаются кристаллы тетраэдрического габитуса. По мнению этой группы кристаллографов, октаэдрические кристаллы алмаза представляют собой двойники прорастания двух тетраэдров по плоскости $\{100\}$, согласно закону Мооса—Розе (рис. 11).

В это же время другие кристаллографы отрицали двойниковую природу октаэдрических кристаллов алмаза и полагали, что алмазы относятся к классу сорокавосемьгранника (O_h). Они объясняли проявление тетраэдрических кристаллов у алмаза зарастанием четырех соответствующих граней октаэдра в псевдотетраэдрические вершины (Bournon, 1815; Sadebeck, 1876; Hirschwald, 1877; Baker, 1880; Berwerth, 1899 и др.).

В начале XX в. вышли в свет две работы, в которых вопрос о виде симметрии кристаллов алмаза рассматривался специально. Ван дер Веен (Van der Veer, 1911, 1913), изучая симметрию кристаллов алмаза и проявления в них пьезоэлектрических свойств, пришел к заключению, что представления о гемиздрии алмаза ошибочны, и он должен относиться к классу O_h . А. Е. Ферсман и В. Гольдшмидт (Fersman, Goldschmidt, 1911) в своей известной монографии «Алмаз», вышедшей в свет почти в одно и то же время со статьей Ван дер Веена, сделали заключение, что гемиздрию алмаза можно считать доказанной. В пользу этого, по их мнению, свидетельствуют: 1) нахождение среди алмазов кристаллов тетраэдрического габитуса и характер картин световых рефлексов, получаемых на гониометре от этих кристаллов; 2) меньшая устойчивость одного из сдвойникованных по закону Мооса—Розе тетраэдров, подвергающегося быстрее растворению в случае развития этого процесса в природе или при искусственном травлении. А. Е. Ферсман и В. Гольдшмидт отметили: «...мы должны допустить не только гемиздрию, но образование простых и сложных двойников по обоим законам: по шпине-

левому закону (плоскость двойникования p) и по закону Мооса — Розе (плоскость двойникования d)» (стр. 132).

В 1913 г. Брэгги экспериментально подтвердили своими рентгеноструктурными исследованиями кубическую сингонию алмаза и впервые определили характер его пространственной решетки. Полагая, что атомы углерода в алмазе образуют ковалентную связь и имеют симметрию шаров, они сделали вывод, что алмаз должен относиться к высшему гексоктаэдрическому классу (O_h) кубической сингонии и что решетка его имеет симметрию точечной группы $O_h^2 - Fd3m$.

Работы Брэггов точно определили сингонию алмаза и как будто бы решили дискуссионный вопрос о виде симметрии его кристаллов в пользу представлений тех исследователей, которые относили их к голоэдрическому классу. Однако данные, опубликованные ранее Артомом (Artom, 1902), о том,

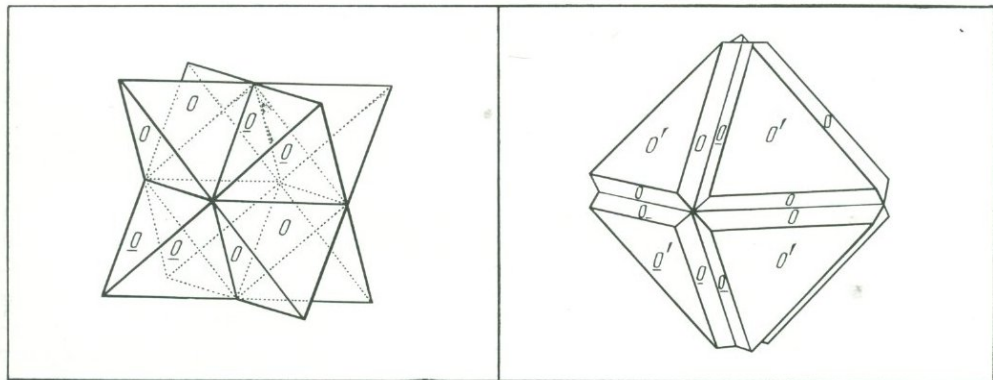


Рис. 11. Прораствание двух тетраэдров по закону Мооса — Розе (Rose — Sadebeck, 1876)

что в кристаллах алмаза обнаруживаются слабые пиро- и пьезоэлектрические свойства, дали основание некоторым исследователям предполагать, что соседние атомы углерода в структуре алмаза обладают различными зарядами (Besckenkamp, 1923). В 1928 г. К. Лонсдейл (Lonsdale, 1928) писала, что кристаллическая структура многих соединений углерода, а также углерода, находящегося в свободном состоянии, может быть объяснена на основе предположения, что атомы углерода имеют в них два различных типа валентности. В этом случае вид симметрии пространственной решетки алмаза должен быть таким же, как и у цинковой обманки, т. е. относиться к классу T_d . Естественно, что если алмазы имеют ионную структуру, то они должны обладать пиро- и пьезоэлектрическими свойствами. Рассмотрим экспериментальные данные по этому вопросу.

В 1902 г. Артом (Artom, 1902) якобы обнаружил слабые пиро- и пьезоэлектрические свойства в алмазе. Позднее Ван дер Вее (Van der Veen, 1913) в своей работе, посвященной симметрии структуры алмаза, отметил, что наблюдавшийся пьезоэлектрический эффект в изученных им алмазах не превышал $\frac{1}{600}$ значения этого же эффекта в кварце. В 1928 г. Элингс и Терпстра (Elings, Terpstra, 1928) писали, что ими пьезоэлектрический эффект в алмазах не обнаружен. То же самое отмечал и Вустер (Wooster, 1929) после специальных экспериментов по исследованию пьезоэлектрических свойств алмазов. Он сделал вывод, что некоторые физические свойства алма-

за требуют признания голоэдрии. Учитывая, что после Артома исследования проводились на более высоком техническом уровне и при этом были получены отрицательные результаты, данные его можно подвергнуть сомнению.

В 1932 г. А. Ф. Вильямс (Williams, 1932), рассматривая вопрос о структуре алмаза, проанализировал все имевшиеся к тому времени факты о кристаллографической форме кристаллов алмаза, их рентгеноструктурных исследованиях и проявлении в них пьезоэлектрических свойств. В результате этого анализа он сделал заключение, что симметрия алмаза, без сомнения, отвечает всем требованиям гексоктаэдрического класса. По его мнению, многогранники алмаза, имеющие внешний вид кристаллов гексатетраэдрического класса, следует рассматривать как предельно искаженные кристаллы гексоктаэдрического класса.

Некоторые исследователи предполагали, что в алмазах проявляется миметизия. Впервые такие взгляды были высказаны Малляром (Mallard, 1892), изучавшим проявление анизотропии в кристаллах алмаза. Позднее это представление развивалось Фриделем (Friedel, 1924, 1932). Он считал, что двупреломляющие алмазы представляют собой параморфозы низкотемпературной α -модификации, относящейся к классу O_h по высокотемпературной β -модификации, обладающей симметрией точечной группы T_d . По мнению Фриделя, полиморфное изменение структуры происходит при $t = 1885^\circ \text{C}$ (точка инверсии).

В 1934 г. Робертсон, Фокс и Мартин (Robertson, Fox, Martin, 1934) установили, что имеются два типа алмаза, которые отличаются по степени прозрачности в ультрафиолетовых лучах, спектрам поглощения в инфракрасной области, фотопроводимостью и некоторыми другими свойствами (см. гл. VI). Отличие физических свойств у алмазов этих типов было объяснено Раманом (Raman, 1944), исходя из предположения, что алмазы имеют несколько структурных модификаций. Основываясь на том, что в структуре алмаза ковалентная связь между атомами углерода направлена по осям L_3 тетраэдра и полагая, что атомы углерода имеют собственную симметрию T_d , Раман сделал вывод, что в зависимости от их взаимной ориентировки могут существовать четыре структурные разновидности алмаза. Две из них имеют симметрию гексатетраэдрического класса (T_{d1} и T_{d2}) и две — гексоктаэдрического (O_{h1} и O_{h2}). Каждая из них обуславливает определенные свойства, и в зависимости от того, представлены ли эти структуры в чистом виде или в прорастании между собой, у кристаллов алмаза будут проявляться свойства, характерные для алмазов типов I или II (по классификации Робертсона, Фокса и Мартина). Однако позднее было установлено, что отличие свойств алмазов типа I и II вызвано разным содержанием в них примеси азота (Kaiser, Bond, 1959), а не различием их структур.

Оригинальные представления, развивающие взгляды об ионной структуре алмаза, были высказаны Н. В. Беловым (1947). В своей известной монографии «Структура ионных кристаллов и металлических фаз» Н. В. Белов отметил следующее: «Большой минералогический материал, однако, говорит, что у алмаза во внешних очертаниях, в неравенстве (физическом) соответствующих граней сохраняется отчасти гемиздричность. В связи с этим становится естественным представление об алмазе как о структуре типа ZnS с двумя сортами атомов углерода: C^{4+} и C^{4-} ... Подобная структура по законам квантовой механики непрерывно осциллирует в том смысле, что фиксированные как положительные атомы C^{4+} в следующий момент становятся отрицательными C^{4-} , и наоборот. Эта непрерывная осцилляция между двумя состояниями ведет, как известно, к сугубой физической устойчивости данной системы и, в частности, к исключительной твердости алмаза.

Отношение ионных радиусов $R_{C^{4+}}:R_{C^{4-}}$ так мало, что для C^{4+} более естест-

венной является не четверная, но тройная координация. Мелкие катионы C^{4+} должны расположиться в днищах октаэдров и тетраэдров, т. е. непосредственно в треугольниках плотнейших плоских слоев» (стр. 66).

В 1955 г. А. В. Шубниковым была опубликована обстоятельная работа о возможных и невозможных структурных модификациях алмаза. Рассматривая все высказанные ранее точки зрения, он, в частности, отметил относительно представлений об осциллирующей структуре алмаза: «Мы принимаем безоговорочно, что все углеродные частицы в алмазной решетке одинаковы. Это положение мы считаем верным независимо от того, будем ли мы рассматривать алмаз как кристалл типично гомеополарный, т. е. как кристалл, состоящий из углеродных атомов, или как кристалл с ионной решеткой. В первом случае мы не имеем никаких экспериментальных данных в пользу существования в алмазе двух сортов атомов. Во втором случае может идти речь лишь о каком-то мгновенном различии между двумя сортами углеродных частиц, поскольку ионная трактовка алмазной структуры опирается на допущение, что все ионы решетки, «осциллируя», непрерывно меняют свой знак на обратный, т. е. в среднем не имеют никакого знака» (стр. 10).

Проанализировав возможность существования различных предполагавшихся структурных разновидностей алмаза, исходя из собственной симметрии атомов углерода в решетке алмаза, А. В. Шубников пришел к выводу, что структура алмаза принадлежит к классу O_h . Кроме этого, по его мнению, возможно существование другой, ранее никем не предполагавшейся разновидности, относящейся к классу T_h .

В 1955 г. вышла в свет монография А. А. Кухаренко «Алмазы Урала». Относительно структуры алмаза в этой работе высказано следующее: «Отнесение структуры алмаза к гексоктаэдрическому виду симметрии основывается на допущении кристаллохимической равнозначности всех атомов углерода в решетке. Однако это ни в какой мере нельзя считать окончательно установленным. Наоборот, совокупность данных (гемиморфизм в развитии некоторых кристаллов и некоторые физико-химические свойства алмаза) заставляют склоняться в пользу правильности отнесения алмаза к гексатетраэдрическому виду симметрии, как это предполагалось минералогами старой школы» (стр. 291).

Для доказательства этой точки зрения А. А. Кухаренко ссылается на следующий фактический материал и теоретические положения. По его мнению, в связи с предполагаемым двойникованием алмаза по $\{100\}$ симметрия таких двойников повышается. Он пишет: «Симметрией пространственной группы O_h^7 будет обладать и агрегат, образованный двойниковым взаимным прорастанием тончайших тетраэдрических неделимых» (стр. 289). На основании этого А. А. Кухаренко считает, что выводы об отсутствии пиро- и пьезоэлектрических свойств, сделанные некоторыми исследователями, теряют свою убедительность. Данным этих исследователей он противопоставляет результаты Артома (Arton, 1902), который, как предполагает А. А. Кухаренко, изучал более однородный материал и в связи с этим установил пьезо- и пироэлектрические эффекты в алмазе. Кроме этого, он указывает, что такие свойства алмаза, как высокая механическая прочность, высокая температура плавления и нелетучесть, согласно А. Е. Ферману (1937), свидетельствуют об ионном типе связей в пространственной решетке алмаза. В заключение А. А. Кухаренко отмечает, что «алмаз представляет собой едва ли не единственный в кристаллохимии пример высокосимметричной атомной группировки с ионной связью $C^{4+}C^{4-}$ » (стр. 292). Следуя Малляру (Mallard, 1892) и Фриделю (Friedel, 1924, 1932), А. А. Кухаренко признает также явление полиморфизма в кристаллах алмаза. Объясняя природу полисинтетических микро-

двойников¹ в алмазах, А. А. Кухаренко проводит аналогию с кристаллами других минералов (анальцима, лейцита, перовскита, гранатов гроссуляр-андрадитового ряда и др.), в которых полисинтетическое микродвойникование является результатом полиморфных превращений. На основании этого он приходит к выводу, что возникновение в алмазах полисинтетических микродвойниковых структур обусловлено явлением автоморфотропии, и микродвойники алмаза представляют собой параморфозы β -алмаза (возможно, ромбической модификации) по α -алмазу (кубической модификации).

Иные выводы о структурных модификациях алмаза были сделаны Нейгаузом (Neuhaus, 1960). Он полагает, что существуют две структурные модификации алмаза: α -кубическая, с симметрией O_h-m3m , стабильная при высоком давлении и температуре выше 1200°C и β -тригональная, с симметрией дитригонально-скаленоэдрического класса D_{3d} , устойчивая при температуре ниже 1200°C . Природные алмазы, по его мнению, представляют собой β -алмазы, первоначально имевшие кубическую структуру. Этот вывод Нейгауз основывает на наблюдающемся в шлифах якобы микропластинчатом двойниковом строении кристаллов алмаза. Он отмечает, что характер проявления миметических двойниковых пластин свидетельствует о том, что они образовались в процессе структурного превращения. Нейгауз рассматривает причины $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, исходя из представлений о гомополярных валентностях углерода. Он предполагает существование структурной и текстурной разницы между алмазами типа I и II, что обуславливает отличие их физических свойств.

Как видно из приведенного выше материала, разные исследователи высказывались о возможности существования следующих структурных модификаций алмаза: T_h , D_{3d} , T_d , O_h .

Вывод о возможности существования у алмаза модификации, относящейся к классу T_h , был сделан А. В. Шубниковым (1955). Как было им отмечено, в этом случае алмазы должны обнаруживать пьезомагнитный эффект, который, однако, еще никем не был установлен, поэтому следует считать, что существование алмазов со структурой T_h экспериментально еще не подтверждено. То же самое можно сказать относительно вывода Нейгауза (Neuhaus, 1960), что природные алмазы имеют структуру класса D_{3d} .

Большинство исследователей полагают, что алмаз имеет структуру классов T_d и O_h . Одним из оснований для отнесения алмазов к классу T_d является факт нахождения среди них кристаллов тетраэдрической формы. Однако следует отметить, что типичные тетраэдры с острыми вершинами среди кристаллов алмаза не встречаются. Имеются кристаллы тетраэдрического габитуса с вершинами в различной степени притупленными небольшими по размеру гранями $\{111\}$. Обосновать отнесение структуры алмаза к классу T_d на основании нахождения кристаллов такой формы нельзя, так как появление их возможно и при неравномерном развитии определенных граней октаэдра, в связи с чем происходит изменение внешней формы октаэдра и он может приобрести тетраэдрический габитус (см. гл. V, рис. 27), что неоднократно отмечалось в литературе (Van der Veen, 1913; Polinard, 1929; Williams, 1932 и др.). Другим основанием для утверждения, что существуют разные структурные модификации алмаза, являлось отличие физических свойств алмаза типов I и II.

В последние годы получено много новых данных относительно дефектов в структуре реальных кристаллов алмаза, вызванных примесями посторонних

¹ Линии скольжения, наблюдаемые на кристаллах алмаза, ранее большинством исследователей объяснялись как двойниковые швы полисинтетических двойников по плоскостям $\{111\}$. Этот вопрос подробно рассматривается при описании явления пластической деформации в кристаллах алмаза (гл. VI).

элементов. Установлено, что основную роль играет азот, содержание которого влияет на текстуру кристаллов и многие физические свойства алмазов, что показано в главе VI. Эти данные позволяют объяснить отличие физических свойств двух типов алмаза, исходя из одной структурной модификации, имеющей пространственную группу O_h^7 (Кравченко, Бокий, 1963; Орлов, Афанасьева, 1966).

Таким образом, можно сделать вывод, что из всех предполагавшихся структурных модификаций алмаза теоретически и экспериментально более всего подтверждается структура, относящаяся к голоэдрическому классу O_h , имеющая симметрию федоровской пространственной группы $O_h^7 - Fd\bar{3}m$.

В минералогических справочниках, курсах минералогии и кристаллохимии отмечаются различные представления о структуре алмаза, но обычно она описывается вполне определенно как имеющая симметрию пространственной

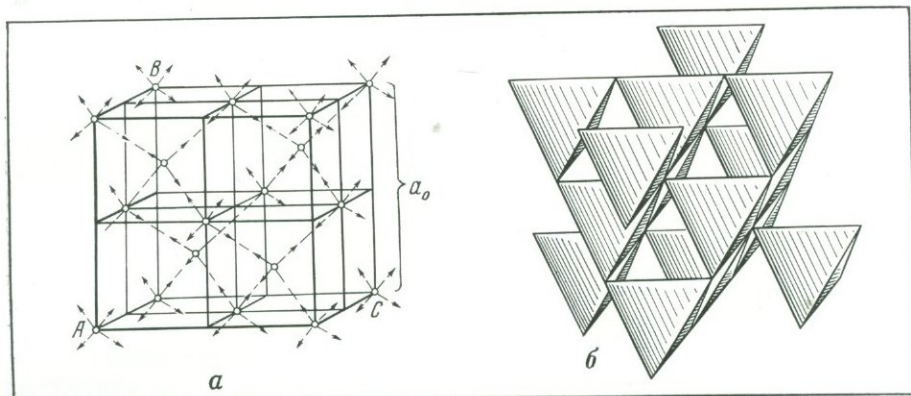


Рис. 12. Структура алмаза

a — характер расположения атомов углерода в кристаллической решетке алмаза; *б* — изображение структуры алмаза с помощью полиэдров

группы O_h^7 , что, очевидно, соответствует действительности, как это рассмотрено выше. Пространственная решетка алмаза изображается в виде гранцентрированной кубической решетки Бравэ с четырьмя дополнительными атомами, закономерно расположенными внутри ее (рис. 12, *a*). Положение этих атомов определяется следующими координатами: $1/4, 1/4, 1/4$, $3/4, 3/4, 1/4$, $1/4, 3/4, 3/4$ и $3/4, 1/4, 3/4$. Координационным многогранником в решетке алмаза является тетраэдр (координационное число к. ч. = 4); $Z = 8$. Изображение структуры алмаза посредством координационных полиэдров показано на рис. 12, *б*. Каждый атом углерода имеет четырех соседей, находящихся на расстоянии $1,542 \text{ \AA}$ ($\pm 2\%$). Атомы углерода в структуре алмаза образуют четыре ковалентные связи, направленные под углом $109^\circ 28'$ относительно друг друга (направление связей совпадает с осями L_3 тетраэдра).

Прецизионные определения постоянной решетки алмаза в реальных кристаллах делались многими исследователями (Ehrenberg, 1926; Tu, 1932; Renninger, 1937; Trzewatowski, 1937; Riley, 1944; Lonsdale, 1947; Straumanis, Aku, 1951; Skinner, 1957 и др.). Среднее значение постоянной решетки алмаза, вычисленное Скиннером (Skinner, 1957) по собственным замерам и данным ряда авторов, при температуре 25°C и $p = 1 \text{ атм}$ равно: $a = 3,56688 \pm 0,00009 \text{ \AA}$. Изменение постоянной решетки в зависимости от температуры иллюстрируется графиком на рис. 13. Межплоскостные расстояния алмаза показаны в табл. 2.

Т а б л и ц а 2
Межплоскостные расстояния алмаза
(по XRDC, 1943, 3346)

№	hkl	I	d/n	№	hkl	I	d/n
1	111	10	2,05	16	800	1	0,442
2	220	8	1,26	17	733	1	0,432
3	311	7	1,072	18	822; 660	5	0,417
4	400	4	0,885	19	751; 555	4	0,409
5	331	6	0,813	20	840	3	0,397
6	422	9	0,721	21	911; 753	5	0,389
7	333; 511	6	0,680	22		2	
8	440	4	0,625	23		3	
9	531	6	0,597	24	664	1	0,378
10	620	5	0,558	25	931	3	
11	533	3	0,538	26		1	0,372
12	444	2	0,507	27	844	4	
13	711; 551	4	0,496	28		1	0,363
14	642	7	0,473	29	933; 771	9	
15	731; 553	6	0,462	30	755	5	0,358

Начиная с 21-й линии указаны значения I для дублетов K_{α_1} и K_{α_2} .

Углерод является полиморфным элементом, богатым различными структурными модификациями. Недавно были открыты новые его структурные разновидности, близкие по своим свойствам алмазу.

В 1967 г. Ханнеман, Стронг и Банди (Hanneman, Strong, Bundy, 1967), исследуя алмазы из метеоритов Каньон Диабло и Гуалпара, обнаружили среди них зерна, имеющие структуру типа вюртцита. Эта структурная модификация имеет гексагональную решетку C_{6n} . Положение атомов в ней определяется следующими координатами: 000, $00 \frac{3}{8}$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{7}{8}$. Постоян-

Т а б л и ц а 3
Межплоскостные расстояния лонсдейлита
(по Bundy, Kaspar, 1967)
 $a = 2,52 \text{ \AA}$, $c = 4,12 \text{ \AA}$

hkl	d (Å) рассчи- танное	d (Å) наблюдав- шееся	I наблюдав- шееся	I рассчи- танное	hkl	d (Å) рассчи- танное	d (Å) наблюдав- шееся	I наблюда- вшееся	I рассчи- танное
100*	2,18	2,19	Сильное	39	201	1,056	1,055	Слабое	6
002	2,06	2,06	»	23	004	1,030	—	—	0
101	1,93	1,92	Среднее	26	202	0,965	—	—	6
102	1,50	1,50	Слабое	16	104	0,932	—	—	0
110*	1,26	1,26	Сильное	42	203	0,855	0,855	Слабое	37
103	1,16	1,17	Среднее	46	210*	0,826	0,820	»	15
200	1,09	—	—	8	114	0,798	—	—	0
112*	1,076	1,075	Среднее	30					

* Рефлексы, совпадающие с рефлексами на рентгенограммах алмаза.

ные решетки равны: $a = 2,52 \text{ \AA}$ и $c = 4,12 \text{ \AA}$. Межплоскостные расстояния показаны в табл. 3.

Фрондель и Мэрвин (Frondel, Marvin, 1967) предложили для новой гексагональной модификации углерода самостоятельное название — лонсдейлит.

В природе, кроме метеоритов, лонсдейлиты найдены также в импактитах (Масайтис и др., 1972), в которых они образовались при высоких давлениях и температурах, возникших в момент удара метеорита о земную поверхность. Лонсдейлит синтезируется при статическом давлении (Bundy, 1967), а также путем воздействия сверхвысоких давлений на тонкодисперсный графит.

В 1970 г. Кавай (Kawai, 1970), производя эксперименты при давлении порядка 660 тыс. атм, получил новую кубическую структурную модификацию углерода, в которой координационное число к. ч. = 8. Эта структурная разновидность была предсказана Банди (Bundy, 1962) и названа металлической фазой углерода. Область стабильного существования ее находится выше 600 тыс. атм.

Образование этих двух структурных модификаций углерода в предполагаемых условиях формирования известных алмазонасных магматических пород представляется маловероятным.

Относительно предположения некоторых исследователей о проявлении полиморфии в алмазах следует отметить следующее. Основанием для вывода, что алмазы первоначально имеют одну структурную модификацию, устойчивую при высоких давлениях и температурах, а затем переходят в низкотемпературную модификацию (Mallard, 1892; Friedel, 1924, 1932; Кухаренко, 1955; Neuhaus, 1960), являются следующие представления, которые в настоящее время можно считать несостоятельными. Наблюдая в алмазах сложные картины двупреломления, Малляр и Фридель объясняли их остаточными напряжениями, возникшими в связи с изменением объема, происходящим якобы при полиморфном превращении. В то время не было известно явление пластической деформации в алмазах, зонарное строение их кристаллов по октаэдру и некоторые другие причины, обуславливающие двупреломление, наблюдаемое в кристаллах алмаза (см. гл. VI). Линии скольжения на гранях кристаллов алмаза ранее принимались за двойниковые швы полисинтетических микродвойников, и алмазы сравнивались с кристаллами других минералов, структуры которых претерпели полиморфное превращение, в связи с чем их кристаллы приобретали полисинтетическое микродвойниковое строение. Позднее было установлено, что в кристаллах алмаза после их образования развивается пластическая деформация путем скольжения по плоскостям $\{111\}$. Пластическая деформация не является следствием полиморфного перехода структуры из одной модификации в другую, и само по себе это явление не вызывает такой трансформации. Сейчас нет оснований утверждать, что известные алмазы земного происхождения представляют собою структурную модификацию углерода, которая образовалась путем полиморфного изменения какой-то другой его структурной разновидности.

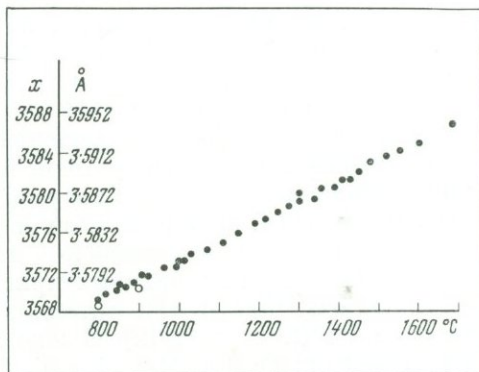
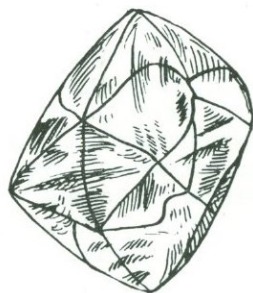


Рис. 13. Изменение параметра решетки алмаза в зависимости от температуры (по Wright, 1965)

Рис. 13. Изменение параметра решетки алмаза в зависимости от температуры (по Wright, 1965)

ГЛАВА III

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЛМАЗОВ



Химическая природа алмазов на протяжении многих веков оставалась неразгаданной. Впервые Ньютон (1704) высказал предположение, что они состоят из углерода. Экспериментальное подтверждение это предположение получило в самом конце XVIII в. (Tennant, 1797; Guyton de Morveau, 1799). В течение XIX в. было выполнено много анализов: алмазы сжигались, и полученное количество углекислого газа пересчитывалось на чистый углерод. Впервые объем CO_2 , полученный при сгорании алмаза, был измерен Дэви (Davy, 1816). После сжигания алмазов оставалось некоторое количество золы, что свидетельствовало о наличии в них примесей других элементов. При сжигании прозрачных кристаллов алмаза зола составляла 0,02—0,05% (Dumas, Stas, 1841), и лишь в некоторых случаях ее количество достигало 4,8% (Doelter, 1912). В золе было установлено присутствие следующих элементов: Fe, Ca, Mg, Ti и Si (Dumas, Stas, 1841; Doelter, 1912). После сжигания борта и карбонадо в газовых продуктах находились водород и кислород (Werth, 1893; Rivot, 1848). Отмечалось присутствие благородных газов: криптона, неона и др. (Swinton, 1909).

Детальные исследования химического состава золы, полученной после сжигания различных разновидностей алмаза, были проведены А. Ф. Вильямсом (Williams, 1932).

В последние годы с помощью высокочувствительных аналитических методов (эмиссионного, спектроскопического, газовой хроматографии, радиоактивационного и др.), дающих возможность выявлять ничтожные количества примеси, выяснено, что в алмазах присутствует значительно больше элементов, чем это указывалось ранее. Была установлена корреляция между содержанием некоторых элементов-примесей и физическими свойствами, а также текстурой кристаллов алмаза. Проведены работы по изучению изотопного состава углерода алмаза, что имеет большое значение для решения вопроса о генезисе этого минерала. На основании обобщения литературных данных, а также собственных материалов, полученных в процессе исследований в содружестве с сотрудниками других институтов, ниже приводятся сведения о химическом составе алмазов.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА В КРИСТАЛЛАХ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ АЛМАЗА

Первые работы по выяснению изотопного состава углерода в алмазах были выполнены Крейгом (Craig, 1953) и Викманом (Wickman, 1956). Этими исследователями проанализированы алмазы из ряда месторождений зарубежных стран. Значение отношения $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$ в исследованных ими алмазах колебалось от 89,24 до 89,61. Впервые подобные исследования алмазов

из отечественных месторождений были проведены М. Н. Голубчиной и А. В. Рабинович (1958), которые установили, что углерод в алмазах из сибирских месторождений несколько «утяжелен» по сравнению с рассеянным углеродом из ультраосновных пород.

А. П. Виноградов и др. (1965) опубликовали результаты исследования изотопного состава углерода алмазов из кимберлитовой трубки «Мир», рассеянного углерода самих кимберлитов и других углеродсодержащих материалов. По их данным, в шести проанализированных ими образцах алмаза отношение C^{12}/C^{13} колебалось от 89,49 до 89,78. Таким образом, на основании результатов анализов всех указанных выше исследователей можно сделать вывод, что алмазы из разных месторождений мира имеют близкий изотопный состав углерода, и значение C^{12}/C^{13} в них колеблется в узком пределе. Минимальное абсолютное значение C^{12}/C^{13} , равное 89,24, было установлено в алмазе из южноафриканского месторождения (Craig, 1953), максимальное — 89,76 для алмаза из трубки «Мир» (Виноградов и др., 1965). Среднее значение C^{12}/C^{13} в алмазах, по данным А. П. Виноградова и др. (1965), равно 89,44.

Во всех этих работах, судя по описанию, для анализа изотопного состава углерода отбирались обычные прозрачные кристаллы алмаза, охарактеризованные нами под рубрикой первой разновидности.

Важно выяснить, идентичен ли изотопный состав углерода в различных разновидностях кристаллов и поликристаллических образований алмаза, сильно отличающихся друг от друга.

С этой целью нами проанализировано несколько образцов алмазов, характеристика которых приводится в табл. 4. Для обычных прозрачных кристаллов алмаза (табл. 4, анализы № 1—3) из трех разных месторождений (трубки «Мир», «Айхал» и «Кимберлей») получены очень близкие значения C^{12}/C^{13} , которые находятся в пределах значений этого отношения, установленных ранее. В кубическом непрозрачном, сероватого цвета кристалле алмаза, имеющем во внешней зоне темные включения (графита?) и по своему характеру строения и форме относящемся к кристаллам третьей разновидности, изотопный состав углерода оказался идентичным обычным прозрачным кристаллам. Из результатов анализов 5 и 6 (табл. 4) видно некоторое «облегчение» углерода в ядре и оболочке кристалла четвертой разновидности (coated diamond). Статистически это не подтверждено, в связи с чем недостаточно оснований для вывода об отклонении изотопного состава углерода этой разновидности кристаллов алмаза. Анализ черного крупнозернистого борта из южноафриканского месторождения (табл. 4, анализ 7) показал, что значение C^{12}/C^{13} в этой разновидности алмаза не выходит за пределы значений, установленных для монокристаллов.

Иные значения C^{12}/C^{13} получены в образцах карбонадо из Бразилии (Виноградов и др., 1966). Изотопный состав углерода в карбонадо из бразильского месторождения сильно отличается от всех других разновидностей форм кристаллизации алмаза. В то время как в монокристаллах алмаза отклонение от стандарта ΔC^{13} не превышает — 0,9%, в карбонадо оно оказалось равным в среднем — 2,8%.

Таким образом, проведенные исследования изотопного состава углерода различных разновидностей кристаллов алмаза и их поликристаллических образований позволяют сделать следующий вывод. В кристаллах алмаза независимо от их разновидности и в крупнозернистом борте изотопный состав углерода близок. Значение C^{12}/C^{13} в них колеблется в узких пределах: 89,24—89,78. Состав углерода в бразильском карбонадо резко отличается от всех других разновидностей; значение C^{12}/C^{13} в них колеблется в пределах 91,54—91,56.

**Изотопный состав углерода в различных разновидностях кристаллов
и поликристаллических образованиях алмаза**
(аналитик О. И. Кропотова)

№ анали- за	Описание образца алмаза	Место- рождение	Разно- видность	Изотопный состав углерода	
				C ¹² /C ¹³	ΔC ¹³
1	Изометричный октаэдр. Бесцветный, про- зрачный. На гранях (111) тонкая слоис- тость. Включений нет. В ультрафиоле- товых лучах не люминесцирует. Вес 19,3 мг	Трубка «Айхал»	I обычный кристалл	89,55	-0,62
2	Изометричный октаэдр. Бесцветный, про- зрачный. На гранях (111) тонкая слоис- тость. Включений нет. Фотолюминес- ценция зеленовато-желтая. Прозрачен для ультрафиолетовых лучей менее 3000 Å (алмаз промежуточного типа). Вес 18,8 мг	Трубка «Мир»	То же	89,47	-0,54
3	Три мелких прозрачных октаэдрических и два осколка прозрачных кристаллов алмаза	Южная Африка, трубка «Кимберлей»	»	89,52	-0,59
4	Кристалл кубической формы, изометрич- ный. Слабо сероватый, непрозрачный. На неровных поверхностях (100) многочис- ленные мелкие четырехугольные ямки травления. Ближе к поверхности видны многочисленные пылевидные черные вклю- чения (графит?). Вес 32,3 мг	Трубка «Айхал»	III	89,57	-0,66
5 *	Кристалл комбинационной формы окта- эдра, ромбододекаэдра и куба. Желто- вато-зеленоватый, непрозрачный.	Трубка «Айхал»	IV Алмаз с обо- лочкой	89,88	-1,0
6 **	Грани сильно изъедены			89,88	-1,0
7	Борт: крупнозернистый без правильного кристаллографического ограничения зерен, черного цвета	Южная Африка	IX	89,57	-0,66
8	Карбонадо. Серого цвета	Бразилия	X	91,55	-2,81
9	Карбонадо	»	X	91,55	-2,80
10	Карбонадо	»	X	91,56	-2,84
11	Карбонадо. Черного цвета	»	X	91,54	-2,78

* Анализ 5 — бесцветное ядро кристалла.

** Анализ 6 — внешняя окрашенная оболочка.

Специфическое строение и отличие изотопного состава углерода карбо-
надо позволяет провести резкую границу между этой скрытокристал-
лической формой выделения алмаза и всеми другими его разновидностями ¹.

¹ Недавно опубликована работа В. В. Ковальского и Н. В. Черского (Геология и геофи-
зика, № 9, 1972), в которой сообщается, что значение ΔC¹³ в исследованных ими окра-
шенных кристаллах алмаза из Якутии колеблется от -0,5 до -3,23%. Эти данные насто-
лько отличаются от результатов большого числа анализов, выполненных различными
исследователями, что без статистического подтверждения делать на их основании какие-
либо выводы нам представляется пока преждевременным.

Имеется большое количество работ, в которых приводятся сведения о нахождении в алмазах в качестве примеси тех или других элементов. На основании обобщения литературных данных и собственных результатов исследований ниже приводится описание элементов-примесей с указанием способов их констатации и установленных содержаний. Описание производится в порядке расположения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Водород (H). Присутствие водорода в алмазах отмечалось уже в самых ранних работах, касающихся изучения химического состава алмазов. Так, например, Верт (Werth, 1893) сообщал, что им водород установлен в составе газов, полученных после сжигания борта; по его данным, содержание водорода в этих газах составляло 0,5 %. Ривот (Rivot, 1848) анализировал газовые продукты после сжигания трех образцов карбонадо. Водород им был обнаружен в каждом из образцов в следующих количествах: 2,03, 0,27 и 0,24%. Дельтер (Doelter, 1912) приводит результат анализа Доухета (Douchet), который сжигал антрацитоподобный карбонадо и установил в газовых продуктах сгорания присутствие водорода в количестве 0,5 %. Кайзер и Бонд (Kaiser, Bond, 1959), проанализировав состав газов, полученных ими в процессе термической обработки исследованных прозрачных кристаллов алмаза, отметили, что в них содержалось незначительное количество водорода.

Е. В. Соболев и С. В. Ленская (1965) предполагают, что система полос поглощения в инфракрасной области 1010, 1100, 1180, 1332 и 3107 см^{-1} обусловлена центрами, связанными с примесью водорода. Линия 3107 см^{-1} , по их мнению, относится к локализованному валентному колебанию C—H.

На основании всех этих данных можно утверждать, что в алмазах находится примесь водорода, однако указывавшиеся в ранних работах содержания его, очевидно, несколько завышены. Точных количественных определений примеси водорода в алмазах современными высокочувствительными методами еще не делалось.

Бор (B). Примесь бора в алмазах установлена при проведении эмиссионных анализов. Бантинг и Волкенбург (Bunting, Valkenburg, 1958) обнаружили присутствие бора в некоторых из исследованных ими прозрачных кристаллах, относящихся к алмазам типа I и II. По их данным, содержание бора в большинстве случаев было таким же, как Al, Fe, Mg и Si — элементов, постоянно фиксирующихся в алмазах. Для выявления примеси бора в алмазах нами совместно с А. И. Корниловой были проанализированы 11 кристаллов различных разновидностей и один образец карбонадо. Эмиссионный анализ производился на высокочувствительной установке ДФС-8 с использованием безборовых угольных электродов. Чувствительность на бор составляла $1 \cdot 10^{-3}\%$. В результате в четырех кристаллах и в карбонадо было установлено присутствие бора; содержание его колебалось от следов до 0,03%. Описание проанализированных алмазов приводится в табл. 5. Остальные семь алмазов, в которых бор не был обнаружен, представляли собой кристаллы первой (3 шт.), второй (1 шт.), третьей (1 шт.) и четвертой (2 шт.) разновидностей.

Г. О. Гомон (1966) на основании сходства спектров ЭПР дымчато-коричневых кристаллов со спектрами, полученными от стеклообразных материалов, содержащих бор, сделал вывод, что для алмазов такого цвета характерна примесь бора. Однако преимущественное вхождение бора именно в дымчато-коричневые кристаллы алмаза маловероятно. Дымчатая и коричневая окраска у алмазов возникает эпигенетически. Первоначально бесцветные кристаллы окрашиваются в эти цвета в результате развития пластической деформации.

Результаты эмиссионного анализа кристаллов алмаза на содержание бора

Описание кристаллов алмаза	Разновидность	Месторождение	Содержание бора, вес %
Октаэдр, прозрачный, ясного розовато-лилового цвета. На гранях отчетливо выражены линии скольжения, декорированные мелкими треугольными фигурками-углублениями	I	Трубка «Мир»	Сл.
Октаэдр, прозрачный, слабо окрашенный в соломенно-желтый цвет. Грани слоистые, ребра округлены	I	Трубка «Айхал»	0,01
Внешняя зона алмаза с оболочкой (coated diamond), окрашенная в яркий желтый цвет. Отбрана после раздробления кристалла, имевшего комбинационную форму октаэдра, ромбододекаэдра и куба	IV	То же	Сл.
Кристалл кубической формы, непрозрачный, темно-зеленого цвета. Характерный образец разновидности coated diamond.	IV	Африка	0,03
Карбонадо. Зерно неправильной формы. Поверхность темная, середина зеленовато-серая.	X	Бразилия	0,03

Аналитик А. И. Корнилова, анализ выполнен на спектрографе ДФС-8 с использованием безборовых углей.

В связи с этим нельзя предположить, что дымчато-коричневые алмазы кристаллизуются в каких-то специфических условиях, и бор является для них типоморфной примесью.

Из 11 исследованных нами специально на содержание бора кристаллов алмаза один имел интенсивную коричневую окраску, однако примесь бора в нем не установлена.

Имеются некоторые основания предполагать, что бор постоянно присутствует в природных голубых и синих алмазах, обладающих полупроводимостью (алмазы типа Пб), так как некоторые исследователи (Collins, Williams, 1970) предположительно связывают это свойство с примесью бора. Кроме того, известно, что при допировании синтетических и природных алмазов бором они окрашиваются в синий цвет и становятся полупроводниками (Wentorf, Vovenkerk, 1962).

Азот (N). Впервые примесь азота в кристаллах алмаза была обнаружена Кайзером и Бондом (Kaiser, Bond, 1959) посредством метода газовой хроматографии. Они установили, что содержание азота в алмазах колеблется в широких пределах и достигает в некоторых кристаллах 0,23% ($\sim 4 \cdot 10^{20}$ атом·см⁻³). Этими исследователями выявлено, что коэффициент поглощения при линии 1280 см⁻¹ в ИК-спектрах коррелирует с содержанием примеси азота (рис. 14). Содержание азота может быть рассчитано по формуле: $n = 3,3 \cdot 10^{-5} N \alpha$, где N — число атомов в 1 см³ решетки алмаза, равное $1,73 \cdot 10^{23}$ атом·см⁻³, α — коэффициент поглощения при длине волны 7,8 мк (1280 см⁻¹). Позднее Лайтоулера и Дин (Lightowers, Dean, 1964), используя активационный анализ, проводили прямое количественное определение примеси азота в алмазах и подтвердили данные Кайзера и Бонда. Радиоактивационный метод с использованием γ -лучей и нейтронов для активации атомов азота обладает очень высокой чувствительностью ($\sim 10^{-6}$) и позволяет делать точные количественные определения примеси азота в алмазах (Россо, Garzon, 1966). В результате проведенных исследований уста-

новлено, что в алмазах типа I находится максимальное содержание азота (до $\sim 0,25\%$), в алмазах типа II концентрация его не превышает $\sim 0,001\%$ (Lightowers, 1965).

Азот образует в структуре алмаза различные дефектные центры, сильно влияющие на свойства алмазов (табл. 10, гл. IV). Некоторые из этих центров являются ответственными за парамагнитный резонанс. Наиболее часто в алмазах парамагнитные центры представлены одиночными атомами азота, изоморфно замещающими углерод. Азот, входящий в алмаз в этой форме, может быть установлен с помощью ЭПР, однако этот метод не дает возможности определить все количество примеси азота, так как обычно азот образует в структуре природных алмазов такие центры, которые не вызывают парамагнитного резонанса. Приблизительное определение общего содержания азота методом ЭПР возможно только в интенсивно окрашенных в зеленый цвет оболочках зональных кристаллов, относящихся к четвертой разновидности, в которых, как показали исследования, азот находится в основном в парамагнитном состоянии.

При исследовании спектров ЭПР установлено, что наряду с азотом N^{14} в алмазах присутствует незначительное количество изотопа N^{15} . В одном из кубических кристаллов алмаза, имеющем интенсивную янтарно-желтую окраску (разновидность II), содержание N^{15} составляло приблизительно $1/180$ от концентрации N^{14} .

Кислород (O). Присутствие кислорода в алмазах было отмечено давно. Так, например, Дэна (Dana, 1868) приводит результаты анализа карбонадо, согласно которым кислород в нем составляет 1,5% Сиил (Seal, 1966) при электронном зондировании включений, находящихся во внешней зоне алмазов с оболочкой (разновидность IV), выявил кислород и кремний. Однако установленное им количество кислорода не находилось в стехиометрическом отношении к содержанию кремния, и он предположил, что кислород только ассоциирует с включениями, но не входит в их состав. Форма вхождения кислорода в алмаз осталась невыясненной. На основании этих данных можно думать, что нахождение примеси кислорода в кристаллах алмаза весьма вероятно, но пока точных количественных определений его еще никем не сделано.

Натрий (Na). Впервые примесь натрия в алмазе была установлена Числеем (Chesley, 1942) посредством эмиссионного анализа: из 33 проанализированных алмазов следы натрия им обнаружены в 10. По его данным, относительно обогащенным этим элементом был один темно-зеленый алмаз из Сьерра-Леоне, представленный кристаллом с оболочкой (разновидность IV). Бантинг и Валкенбург (Bunting, Valkenburg, 1958), исследовавшие прозрачные ювелирного качества алмазы, также обнаружили при эмиссионном анализе присутствие в них натрия.

Точные количественные измерения содержания натрия в алмазах были проведены радиоактивным методом (Кодочигов и др., 1966, 1967; Глазунов и др., 1967). Из 45 исследованных кристаллов натрий был установлен в 32. Содержание его колебалось от $4,4 \cdot 10^{-9}$ до $4,2 \cdot 10^{-6}$ г/г. Максимальное

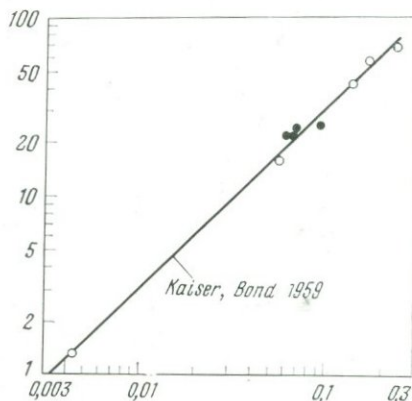


Рис. 14. Изменение значения коэффициента поглощения при 1282 см^{-1} от содержания примеси азота (по Kaiser, Bond, 1959; Lightowers, Dean, 1964)

Таблица 6

Распределение примесей по объему кристаллов алмаза
(по Глазунову, Кодочигову, Орлову, 1967)

№ п/п	Характеристика алмаза	Примесь	Масса алмаза, г			Концентрация примеси в алмазе, г/г		
			в снятом слое	в оставшейся части образца	Потеря в весе, %	в снятом слое	в оставшейся части	в исходном образце
1	Вес 0,1401 г; месторождение Айхал; обычный алмаз; сильно уплощенный октаэдр; прозрачный, бесцветный	Na	0,0138	0,1263	9,0	$5,6 \times 10^{-8}$	$< 5 \times 10^{-10}$	$5,5 \times 10^{-9}$
		Cu	0,0138	0,1263	9,0	$9,8 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-10}$	$9,6 \times 10^{-8}$
2	Вес 0,1793 г; месторождение Айхал; алмаз с оболочкой; октаэдр изометричный; желтый (сверху тонкая желтая оболочка, внутри бесцветный)	Na	0,0065	0,1728	13,7	$6,6 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-7}$
			0,041	0,1318	26,5	$8,0 \times 10^{-7}$	$< 10^{-9}$	
		Cr	0,0065	0,1728	13,7	$1,44 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-5}$
			0,041	0,1318	26,5	$3,1 \times 10^{-5}$	$< 5,0 \times 10^{-7}$	
		Mn	0,0065	0,1728	13,7	$2,9 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-8}$
			0,041	0,1318	26,5	$1,24 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{-10}$	
3	Вес 0,203 г; месторождение Мир; обычный алмаз, октаэдр изометричный; прозрачный, бесцветный	Na	0,0015	0,2015	1,0	$4,0 \times 10^{-6}$	$\approx 2,0 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-8}$
			0,0029	0,1966	2,2	10^{-8}	$< 10^{-10}$	
			0,0138	0,1668	17,8	—	—	
		Mn	0,0015	0,2015	1,0	$1,23 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-8}$
			0,0029	0,1986	2,2	$1,3 \times 10^{-7}$	$< 5,0 \times 10^{-10}$	
			0,0138	0,1668	17,8	—	—	
4	Вес 0,2033 г; месторождение Айхал; обычный алмаз; октаэдр с полицентрическим развитием граней, изометричный, бесцветный с зеленоватым нацветом	Na	0,0009	0,2024	0,4	$1,4 \times 10^{-5}$	$< 5,0 \times 10^{-10}$	$6,5 \times 10^{-8}$
		Mn	0,0009	0,2024	0,4	$1,7 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-10}$	$3,9 \times 10^{-9}$
		Cu	0,0009	0,2024	0,4	$4,3 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^{-8}$
5	Вес 0,2035 г; местонахождение: Урал; обычный алмаз додекаэдронд; слабо удлиненный по L ₃ и уплощенный по L ₂ ; прозрачный, золотисто-желтого цвета	Na	0,0094	0,1941	4,6	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-8}$	
			0,0055	0,1856	8,7	$5,3 \times 10^{-7}$	$< 5,0 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-6}$
			0,0122	0,1734	14,7	—	—	
			0,0176	0,1558	23,5	—	—	
		Cr	0,0094	0,1941	4,6	$5,5 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-6}$	
			0,0055	0,1856	8,7	$1,9 \times 10^{-4}$	$< 10^{-7}$	
			0,0122	0,1734	14,7	—	—	$7,8 \times 10^{-6}$
			0,0176	0,1558	23,5	—	—	
		Mn	0,0094	0,1941	4,6	$3,2 \times 10^{-6}$	10^{-10}	$1,47 \times 10^{-7}$
			0,0055	0,1856	8,7	—	—	
			0,0122	0,1734	14,7	—	—	
			0,0176	0,1558	23,5	—	—	
		Cu	0,0094	0,1941	4,6	$6,0 \times 10^{-7}$	$6,6 \times 10^{-9}$	$2,95 \times 10^{-8}$
			0,0055	0,1856	18,7	$9,6 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-9}$	
			0,0122	0,1734	14,7	$6,2 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-9}$	
			0,0176	0,1558	23,5	$1,7 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-9}$	
		La	0,0094	0,1941	4,6	—	$3,0 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-8}$
			0,0055	0,1856	18,7	$9,4 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-9}$	
			0,0122	0,1734	14,7	$1,8 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-9}$	
			0,0176	0,1558	23,5	$1,5 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-9}$	

Таблица 6 (окончание)

№ п	Характеристика алмаза	Примесь	Масса алмаза, г		Потеря в весе, %	Концентрация примеси в алмазе, г/г		
			в снятом слое	в оставшейся части образца		в снятом слое	в оставшейся части	в исходном образце
6	Вес 0,2102 г; месторождение Айхал; алмаз с оболочкой; кристалл комбинационной формы; октаэдр, неправильные ромбододекаэдрические и кубические поверхности; окраска зональная (сверху желтый, внутри бесцветный)	Na	0,0154	0,1948	7,5	$2,5 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-8}$
			0,070	0,1248	40,7	$9,2 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$	
			0,0080	0,1168	44,5	$7,6 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$	
		Cr	0,0154	0,1948	7,5	$1,6 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$
			0,070	0,1248	40,7	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-7}$	
			0,0080	0,1168	44,5	—	—	
		Mn	0,0154	0,1948	7,5	$1,24 \times 10^{-7}$	$7,3 \times 10^{-8}$	$7,7 \times 10^{-8}$
			0,070	0,1248	40,7	$1,5 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-8}$	
			0,0080	0,1168	44,5	$1,6 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-8}$	

его количество зафиксировано в алмазе с оболочкой (разновидность IV), что согласуется с результатами, полученными Числеем.

При изучении распределения примесей по объему кристаллов алмаза (Кодочигов и др., 1967) было выявлено, что максимальная концентрация натрия приурочена к поверхностной зоне кристаллов. Например, в одном алмазе (см. ан. 4, табл. 6.) в наружной зоне кристалла содержание натрия доходило до $1,4 \cdot 10^{-5}$ г/г, а во всей остальной части кристалла оно было немного больше $5 \cdot 10^{-10}$ г/г. Толщина верхнего слоя, в котором установлена максимальная концентрация натрия, составляла приблизительно 3—4 мк.

Магний (Mg). Магний — один из тех элементов, которые постоянно устанавливались в алмазах при химическом анализе их золы. Содержание MgO в золе колебалось от следов до 33,60%. Процентный выход золы и полные результаты ее химического анализа приводятся ниже, при рассмотрении химических особенностей кристаллов алмаза различных разновидностей (табл. 7). Примесь магния почти постоянно фиксировалась в алмазах при эмиссионных анализах (Williams, 1932; Chesley, 1942; Гневушев, Кравцов, 1960; Гневушев, Николаева, 1964; Bunting, Valkenburg, 1958; Raal, 1957 и др.). Из исследованных нами 30 кристаллов алмаза при полуколичественном эмиссионном анализе магний был установлен в 29; содержание его колебалось от следов до 0,001%. Более точное определение содержания магния проведено нейтронно-активационным методом. Измерение было произведено сразу в семи активированных кристаллах алмаза как в одной пробе. Среднее содержание магния в них оказалось равным $3 \cdot 10^{-3}\%$ (Орлов, Кодочигов и др., 1968).

Алюминий (Al). Примесь алюминия впервые установлена в алмазе при химическом анализе его золы; содержание Al_2O_3 в ней достигало 18,77%. Этот элемент почти постоянно фиксируется в алмазах при эмиссионных анализах, проводившихся многими исследователями (Chesley, 1942; Raal, 1957; Bunting, Valkenburg, 1958 и др.). Числей отметил корреляцию между содержанием алюминия и кремния: в тех кристаллах, где много алюминия, наблюдается повышенное содержание кремния. Максимальное содержание алюминия зафиксировано им в двух прозрачных кристаллах светло-желтого и светло-зеленого цвета, а также в одном из проанализированных образцов карбонадо.

Содержание алюминия в алмазах определено с помощью радиоактивного анализа. Лайтоулера (Lightowlers, 1962), исследовавший 18 кри-

сталлов алмаза, выявил, что количество алюминия в них колебалось от $0,1 \cdot 10^{-8}$ до $20 \cdot 10^{-8}$ г/г. При исследовании 45 кристаллов алмаза этим же методом (Кодочигов и др., 1966; Орлов, Кодочигов и др., 1968) было определено, что содержание алюминия в них колеблется в пределах $1,3 \cdot 10^{-7}$ — $1,0 \cdot 10^{-4}$ г/г. Максимальное содержание этого элемента было установлено в янтарно-желтом кубическом кристалле алмаза (разновидность II) из трубки «Кимберлей».

Кремний (Si). Присутствие кремния в алмазах было обнаружено впервые при химическом анализе их зола (Dumas, Stas, 1847). Обычно этот элемент преобладает в золе алмазов; количество SiO_2 составляет в ней в некоторых случаях 47,08% (табл. 7). Кремний постоянно фиксируется в алмазах при эмиссионных анализах. При полуколичественных эмиссионных анализах установлено, что содержание его в кристаллах с оболочками (разновидность IV) иногда достигает $\sim 0,03\%$. Особенно обогащены кремнием внешние зоны этих кристаллов, в которых имеется большое количество микроскопических включений. Выявлено, что в этих зонах кремния на порядок больше, чем в ядре. Анализируя включения во внешней зоне одного из кристаллов этой разновидности, Сиил (Seal, 1966) установил, что главным элементом в них является кремний.

Точные количественные определения кремния радиоактивационным анализом были сделаны нами совместно с П. Н. Кодочиговым и А. Д. Куриновым (Орлов и др., 1972). В четырех проанализированных кристаллах содержание кремния колебалось от 0,0046 до 0,01%; максимальная концентрация была установлена также в кристалле с оболочкой. Очевидно, что основная часть кремния, фиксирующаяся в этой разновидности кристаллов алмаза, связана с включениями, а не находится в виде примеси в самом алмазе.

Фосфор (P). Фосфор указывался Вильямсом (Williams, 1932) среди элементов-примесей, установленных в борте при эмиссионном анализе. Кроме того, он приводит результаты химического анализа зола фраземита (карбонадо), согласно которым в ней было обнаружено 0,25% фосфора (табл. 7). В одном кристалле (разновидность IV) из африканского месторождения нами при эмиссионном анализе также были зафиксированы следы фосфора. Других данных о присутствии этого элемента в качестве примеси в алмазах не имеется.

Кальций (Ca). Впервые примесь кальция была обнаружена в золе борта и кристаллов с оболочками (Hintze, 1904; Doelter, 1912; Williams, 1932).

Кальций часто фиксируется при эмиссионных анализах алмазов. Относительно высокое содержание его устанавливается в некоторых кристаллах с оболочками (разновидность IV). Возможно, это объясняется, как и в случае кремния, тем, что кальций входит в состав включений, находящихся в большом количестве в этих оболочках. Присутствие кальция в этих включениях было установлено Сиилом (Seal, 1966).

Скандий (Sc). Скандий установлен в алмазах при радиоактивационном анализе. Он обнаружен в 14 из 38 исследованных алмазов. Содержание его колебалось от $5,4 \cdot 10^{-10}$ до $5,2 \cdot 10^{-8}$ г/г (Кодочигов и др., 1966). Скандий установлен в анализировавшихся алмазах из месторождений Якутии (из 15 в трех), Урала (из 8 в шести) и Африки (из 15 в пяти).

Титан (Ti). Впервые незначительное количество титана было установлено в золе алмаза (Doelter, 1912). По результатам эмиссионных анализов содержание его в алмазах не превышает нескольких тысячных процента (0,001—0,005). Представление о частоте обнаружения титана в алмазах могут дать следующие цифры: из 33 кристаллов, проанализированных Числеем (Chesley, 1942), титан установлен в 8; из 25 кристаллов, исследованных Раалом (Raal,

1957), он зафиксирован в 9; нами проанализировано 30 алмазов, из них титан обнаружен в 20.

В двух кристаллах алмаза произведено измерение содержания титана радиоактивационным методом (Орлов, Кодочигов и др., 1968). Один из них имел форму куба и янтарно-желтый цвет (разновидность II, месторождение «Кимберлей»), содержание титана в нем достигало $(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ г/г. Второй кристалл из Бразилии представлял собой двойник октаэдров, прозрачный, бесцветный внутри, но интенсивно пигментированный с поверхности зелеными пятнами. Содержание титана в нем оказалось равным $1,8 \cdot 10^{-4}$ г/г.

Хром (Cr). Впервые хром был установлен в алмазах с помощью спектрального эмиссионного анализа. Из 33 исследованных Числеем (Chesley, 1942) алмазов он был обнаружен в 6; Раал (Raal, 1957) обнаружил следы хрома только в одном из 25 проанализированных им кристаллов. Однако, как устанавливается более чувствительным радиоактивационным анализом, хром присутствует в алмазах значительно чаще. Так, из 38 исследованных нейтронно-активационным методом алмазов хром установлен в 29. Содержание его колебалось от $8 \cdot 10^{-8}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ г/г (Глазунов и др., 1967).

Марганец (Mn). Марганец установлен в алмазе радиоактивационным методом. Из 45 исследованных алмазов присутствие его было зафиксировано в 44 кристаллах. Содержание Mn колебалось от $2,5 \cdot 10^{-9}$ до $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/г (Кодочигов и др., 1966; Глазунов и др., 1967).

Железо (Fe). Присутствие железа в алмазах впервые выявлено при анализе их золы (Dumas, Stas, 1841; Williams, 1932). При этом, если не учитывать приводимые Вильямсом результаты анализов так называемого магнитного борта и стюартита, т. е. зернистых агрегатов алмаза, в которых находятся включения магнетита, то можно отметить, что наиболее высокое содержание железа установлено им в зональных кристаллах с оболочками (градиноподобный борт по Вильямсу, см. табл. 7).

Железо часто фиксируется в алмазах при эмиссионных анализах. Числей (Chesley, 1942) отмечал тенденцию железа проявляться в окрашенных кристаллах. Анализируя различно окрашенные кристаллы алмаза из якутских месторождений, Гневушев М. А. и Кравцов Я. М. (1960) тоже обратили внимание на то, что железо встречается в повышенном количестве в желтых алмазах.

Кобальт (Co). Кобальт установлен в алмазах при радиоактивационных исследованиях. Из 38 проанализированных кристаллов этот элемент установлен в 8. Содержание его колебалось от $3,1 \cdot 10^{-8}$ до $7,7 \cdot 10^{-7}$ г/г (Кодочигов и др., 1966).

Медь (Cu). Следы меди почти постоянно находятся в алмазах при эмиссионных анализах. Точные определения содержания меди в алмазах сделаны при проведении радиоактивационных анализов. Из 45 кристаллов алмаза медь была установлена в 17. Содержание ее в этих кристаллах колебалось от $5,6 \cdot 10^{-8}$ до $7,3 \cdot 10^{-6}$ г/г (Кодочигов и др., 1966; Глазунов и др., 1967; Орлов и др., 1968).

Стронций, барий и цирконий (Sr, Ba и Zr). Впервые стронций и барий установлены в алмазах при эмиссионных анализах (Williams, 1932).

Числей (Chesley, 1942) зафиксировал присутствие стронция в 12 из 33 кристаллов, причем максимальное содержание его выявлено в одном из кристаллов с темно-зеленой оболочкой из месторождения Сьерра-Леоне и в прозрачном светло-зеленом алмазе из Бразилии.

Барий обнаружен Числеем в 20 из 33 кристаллов. Относительно высокое содержание бария выявлено в 9 кристаллах, из которых шесть относились к обычным прозрачным, окрашенным в разный цвет кристаллам и три — представляли собой кристаллы с оболочками. После этого присутствие бария

в алмазах не отмечалось другими исследователями. Для проверки данных Числея нами совместно с А. И. Корниловой был проведен эмиссионный анализ на спектрографе ДФС-8. В результате этих исследований барий был установлен в 7 из 12 проанализированных кристаллов. Содержание его в прозрачных кристаллах первой разновидности, окрашенных в разный цвет, было равно $\sim 0,005\%$; в одном из образцов карбонадо оно достигало $\sim 0,01\%$.

В алмазах установлена примесь циркония; его следы зафиксированы в 15 из 30 исследованных кристаллов алмаза.

Редкие земли (TR). С помощью нейтронно-активационного метода в алмазах обнаружены лантан и лютеций.

Лантан установлен в шести из 45 исследованных алмазов; в четырех из них выявлены следы лантана, а в двух произведены точные количественные определения. В одном кристалле, представляющем собой прозрачный, желтоватого цвета октаэдр из кимберлитовой трубки «Айхал», содержание лантана оказалось равным $(3,0 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$ г/г (Кодочигов и др., 1966). В другом кристалле из африканского месторождения, имевшем комбинационную форму куба и октаэдра, непрозрачном, с темно-зеленого цвета оболочкой (разновидность IV), содержание лантана было равно $(1,4 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$ г/г (Орлов, Кодочигов и др., 1968).

Лютеций был зафиксирован в нескольких кристаллах; содержание его доходило до $2 \cdot 10^{-6}$ г/г.

Платина, золото, серебро, свинец (Pt, Au, Ag, Pb). При выполнении эмиссионных анализов в одном образце карбонадо (Бразилия) и в центральном бесцветном ядре алмаза с желтой оболочкой (месторождение Айхал) А. И. Корниловой было выявлено присутствие платины. В карбонадо содержание платины было равно $\sim 0,02\%$, а в айхальском кристалле $\sim 0,001\%$.

Золото установлено в алмазах при исследовании их радиоактивационным методом (Кодочигов и др., 1966; Орлов, Кодочигов и др., 1968). Из 45 проанализированных алмазов примесь золота обнаружена в четырех кристаллах. В прозрачном бесцветном октаэдре с полицентрическим характером развития граней (трубка «Мир») содержание его было равно $(6,95 \pm 0,7) \cdot 10^{-10}$ г/г. В двух уральских алмазах, имевших форму додекаэдров, золото обнаружено в количестве $(5,4 \pm 0,25) \cdot 10^{-9}$ и $(7,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ г/г. В алмазе из Бразилии, представленном уплощенным двойником треугольной формы, бесцветным внутри, но с поверхности интенсивно пигментированным зелеными пятнами, содержание примеси золота составляло $(8,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ г/г.

Следы серебра и свинца в алмазах были обнаружены при эмиссионных анализах (Chesley, 1942). Присутствие их устанавливается очень редко. Из 33 проанализированных Числеем алмазов следы серебра были им зафиксированы в девяти, а свинец — только в одном кристалле.

Выше приведены данные об установленных в алмазах в качестве примесей 25 элементах: H, B, N, O, Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Sr, Ba, Zr, La, Lu, Pt, Au, Ag и Pb.

Как выяснено, главной примесью в алмазах является азот, который оказывает большое влияние на физические свойства и текстуру кристаллов алмаза. Установлено, что два типа алмазов, впервые выделенных Робертсоном, Фоксом и Марином (Robertson, Fox, Martin, 1934), отличаются один от другого концентрацией примеси азота (Kaiser, Bond, 1959). В алмазах типа I содержание азота достигает $4 \cdot 10^{20}$ атом·см⁻³ ($\sim 0,25\%$), в настоящее время алмазы этого типа иногда называются «азотными». В алмазах типа II содержится азота менее 0,001% ($10^{15} - 10^{18}$ атом·см⁻³) и в противоположность алмазам типа I их называют «безазотными». Кроме того, встречаются ал-

мазы промежуточного типа, в которых содержание азота колеблется в пределах 0,001—0,01%.

Азот встречается во всех разновидностях кристаллов и поликристаллических образований алмаза. Непосредственных количественных определений азота в поликристаллических образованиях алмаза не делалось, но спектры ЭПР, обусловленные примесью азота, наблюдались во всех их разновидностях.

Большой интерес представляют данные о распространенности алмазов, содержащих примесь азота. Во всех месторождениях алмазы типа II, т. е. «безазотные», встречаются в резко подчиненном количестве по отношению к алмазам типа I, относительно обогащенных азотом. Исключением является трубка «Премьер» (Южная Африка), где, как отмечают некоторые исследователи (Custers, 1957), алмазы типа II распространены очень широко. Среди мелких кристаллов из этого месторождения алмазы типа II составляют до 90% от общего числа алмазов, но с увеличением размера кристаллов процент алмазов типа II резко падает (Tolansky, 1969).

Давно было установлено, что алмазы типа I имеют зонарное строение по октаэдру. В последнее время выявлено, что в отдельных зонах этих кристаллов находятся неодинаковые количества примеси азота, образующего разные дефектные центры в структуре алмаза.

По результатам исследования элементов-примесей в алмазах можно сделать вывод, что почти постоянно в них присутствуют Si, Al, Ca, Mg и Mn. Часто обнаруживаются Na, Ba, Cu, Fe, B, Cr и Ti. Железо и титан находятся почти постоянно в кристаллах с оболочками (причем, как правило, вместе), тогда как в кристаллах обычной разновидности Fe фиксируется не часто, а Ti исключительно редко. Остальные элементы: Sr, Co, Zr, P, Sc, La, Lu, Pt, Ag, Au и Pb находятся в алмазах от случая к случаю. Содержание их в разных кристаллах незначительное; корреляции в сонахождении не выявляются.

Пытаясь установить причину отличия физических свойств алмазов типа I и типа II, исследователи старались выяснить, отличаются ли они по составу примесей. Числей (Chesley, 1942) отметил, что один из проанализированных им алмазов, относившихся к типу II, был наиболее чистым, т. е. содержал наименьшее количество примесей. Сюзерленд с соавторами (Sutherland, Blackwell, Simeral, 1954) высказывали предположение, что алмазы типа I содержат больше примесей. Как позднее было выяснено (Kaiser, Bond, 1959), в алмазах этого типа действительно находится значительно больше примеси азота, чем в алмазах типа II. Что же касается примеси других элементов, то в некоторых случаях алмазы типа II оказываются относительно обогащенными ими по сравнению с алмазами типа I (Raal, 1957; Bunting, Van Valkenburg, 1958).

Обычно, производя спектральные анализы, исследователи пытались установить разницу в составе примесей в бесцветных и окрашенных алмазах и обнаружить относительное обогащение окрашенных кристаллов элементами, которые могли бы быть хромофорами. Числей (Chesley, 1942) отметил, что такие элементы, как Fe и Ti, имеют тенденцию присутствовать в окрашенных алмазах. М. А. Гневушев и Я. М. Кравцов (1960) предположили, что желтая окраска обусловлена примесью Fe, а в некоторых случаях оказывает влияние и Ti. Можно было думать, что Fe и Ti будут постоянно фиксироваться в желтых алмазах вместе или порознь. Однако в настоящее время определенно установлено, что желтая окраска алмазов вызвана примесью азота, что показывается в главе VI. Указывавшиеся ранее химические особенности желтых и других окрашенных алмазов объясняются следующим образом. При сравнении результатов эмиссионного анализа разных разновидностей кристаллов алмаза, отобранных Числеем для исследования, вы-

ясняется, что Ti и Fe обнаружены им в основном в окрашенных алмазах, представленных кристаллами с оболочками, в которых эти элементы фиксируются почти постоянно, независимо от окраски. Из 14 окрашенных кристаллов первой разновидности Fe установлено им только в шести кристаллах, а Ti — в одном. Это, конечно, не дает основание утверждать, что Fe и Ti имеют тенденцию присутствовать в окрашенных алмазах вообще; это верно только для IV разновидности кристаллов алмаза.

Некоторые исследователи пришли к выводу, что лилово-розовая окраска алмазов вызвана примесью Mn (Raal, 1958; Custers, 1957—1958). Согласно этой точке зрения, примесь Mn должна постоянно фиксироваться в этих алмазах и, очевидно, количественно преобладать по сравнению с другими алмазами. Однако, как выяснено при нейтронно-активационном анализе, Mn присутствует во всех алмазах и в некоторых случаях его содержание в бесцветных кристаллах значительно выше, чем в окрашенных в лилово-розовый цвет (см. табл. 13). В главе VI доказывается, что розовая окраска алмазов, так же как и дымчато-коричневая, возникает эпигенетически: она обусловлена дефектами, связанными с пластической деформацией. В связи с этим нет никаких оснований ожидать, что алмазы, окрашенные в лилово-розовый и дымчато-коричневый цвет, будут определенно отличаться по химическому составу примесей от бесцветных алмазов. Это подтверждается результатами эмиссионных и радиоактивационных анализов, при выполнении которых не установлена разница между окрашенными в эти цвета и бесцветными алмазами (Гневушев, Кравцов, 1960; Орлов, Кодочигов, 1968).

Установлено зональное распределение примесей некоторых элементов по объему кристаллов алмаза (Кодочигов и др., 1967). Были замерены концентрации пяти элементов: Na, La, Cu, Mn и Sr. В результате исследований было установлено, что содержание этих элементов в наружном слое (4—5 мк) значительно выше, чем во всем остальном объеме кристалла (табл. 6).

Такое зональное распределение примесей в обычных прозрачных кристаллах алмаза может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, очевидно, главную роль здесь могут играть процессы диффузии и абсорбции некоторых элементов активной поверхностью кристаллов. Во-вторых, могут оказывать влияние тончайшие, невидимые даже при большом увеличении минеральные пленки, образующиеся на поверхности граней кристаллов. О наличии таких пленок на кристаллах алмаза свидетельствуют результаты исследования поведения алмазов при процессах флотации. Из-за поверхностных пленок кристаллы алмаза ведут себя по-разному. Значительная часть кристаллов не обладает присущими алмазу гидрофобными свойствами. Только при обработке поверхности кристаллов активными веществами, вызывающими разрушение этих пленок, значительная часть кристаллов алмаза снова приобретает гидрофобные свойства и начинает извлекаться.

Состав пленок еще не изучен, но они, очевидно, могут быть карбонатными и силикатными. Безусловно, что в какой-то степени эти пленки, если они присутствуют на кристалле и он не был специально обработан для очистки поверхности, должны сказываться на результатах химического анализа наружных зон кристалла. Вместе с тем из результатов зонального распределения примесей видно, что исследованные элементы присутствуют как в наружной, так и во внутренних зонах кристаллов, но максимальные их концентрации установлены во внешней части кристаллов. Возможно, что в последнюю стадию роста кристалл захватывает больше примеси посторонних элементов, накапливающихся в окружающей среде у граней растущего кристалла.

В отношении отличия химического состава алмазов различных разновидностей можно отметить следующее. Первое время уделялось внимание исследованию химического состава золы, оставшейся после сжигания различных

Т а б л и ц а 7

Выход золы после сжигания алмазов и ее химический состав
(по данным Вильямса, 1932)
Аналитик Джон Перри

Разновидность	Выход золы (вес. %)	Химический состав золы, %							Примечание
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	
Магнитный борт	3,77; 4,05; 9,44 10,47; 10,60	31,47	23,46	18,77	Сл.	1,95	22,59	—	Обычный борт с примесью магнетита
Стюартит	3,02; 8,37; 8,70; 10,67; 19,3	47,08	16,50	13,90	0,34	5,94	16,24	—	
Градиноподобный борт	1,03; 1,27; 1,33	38,69	11,49	11,77	0,30	7,27	29,51	—	По описанию тождествен коунтид дайемнде
	1,52; 1,60; 2,20 2,32; 2,36; 5,59 3,81	46,82	—	13,33	—	6,60	33,60		
Фрамезит	4,51; 4,74; 5,56 5,88; 5,91; 6,45	45,51	11,70	6,31	0,44	9,43	26,30	0,25	Близок карбонато
Шот-борт (дробеобразный борт)	Незначительное количество	40,0	26,6	—	—	13,3	21,6	—	Баллас

разновидностей алмаза. Был сделан целый ряд анализов, результаты которых приводятся в справочнике Дольтера (Doelter, 1912), в монографии А. Ф. Вильямса (Williams, 1932) и других работах. Естественно, что после сжигания обычных прозрачных кристаллов алмаза оставались ничтожные количества золы (0,02—0,05%), которые было трудно анализировать. По результатам анализов золы различных поликристаллических сростков алмаза, после сжигания которых иногда зола составляет несколько процентов, имеется больше данных. Так, например, А. Ф. Вильямс проанализировал различные выделенные им разновидности борта («дробеобразный борт» — баллас, «стюартит» — обычный черного цвета борт с примесью магнетита, «градиноподобный борт» — алмазы с оболочкой, «фрамезит» — карбонатоподобное образование) и подробно описал результаты анализов в своей монографии. Им было установлено, что после сжигания дробеобразного борта (балласа) остается очень незначительное количество золы, тогда как в градиноподобном борте она составляла 1,0—3,89%, в фразезите — 4,51—6,45% и в стюартите — 2,32—19,3%. Выход золы в весовых процентах и относительные содержания окислов различных элементов, установленных в золе, приводятся в табл. 7, составленной по материалам А. Ф. Вильямса.

Данные А. Ф. Вильямса, безусловно, интересны, но следует иметь в виду, что поликристаллические сростки, как правило, содержат в себе включения других минералов, а в борте встречаются даже включения кусочков породы. Поэтому в данном случае трудно сказать, все ли обнаруженные в золе элементы или только какая-то часть их находится в этих алмазах как примесь, так как наиболее вероятно, что они связаны с включениями. Это особенно хорошо видно, например, в случае стюартита, в котором высокий процент выхода золы и значительное содержание Fe₂O₃ обуславливаются присутствием включений магнетита. В связи с нахождением в зернистых агрегатах включений трудно сделать определенный вывод об относительном обогащении примесями отдельных индивидуумов, слагающих поликристалли-

Т а б л и ц а 8

Результаты спектрального анализа карбонадо из Бразилии

Описание образца	Al	Si	Ca	Mg	Cu	Ba	Fe	Sr
Зерно неправильной формы темно-коричневого цвета	Ср.	Ср.	Ср.	Ср.	Мал.	—	Мал.	Сл.
Зерно неправильной формы черного цвета	Ср.	Ср.	Мал.	Ср.	Сл.	—	Мал.	—
То же	Оч. мн.	Мн.	Ср.	Ср.	Мн.	Ср.	Мн.	Ср.
Зерно неправильной формы темного цвета снаружи и зеленовато-серого внутри	Сл.	0,003	—	Сл.	Сл.	0,01	Сл.	—

ческие разновидности алмаза типа борта по сравнению с монокристаллами алмаза.

Определенной особенностью обладают кристаллы с оболочками (разновидность IV, coated diamonds). Химический состав наружной оболочки этой разновидности кристаллов алмаза несколько отличается от их внутреннего ядра и кристаллов других разновидностей. Внутреннее их ядро, представляющее собой обычный прозрачный кристалл алмаза, содержит меньше примеси некоторых элементов, чем оболочка. В последней значительно выше содержание Fe, сравнительно больше Si, Ti, Mg, Ca и Na. Однако особенность химического состава внешней зоны кристаллов этой разновидности, по всей вероятности, обусловлена присутствием в оболочке большого количества микроскопических включений, в которых при электронном микрозондировании Силом (Seal, 1966) установлены Si, Ca и K (включения еще не идентифицированы, и полный их химический состав неизвестен). Это обстоятельство необходимо иметь в виду. Этим, очевидно, объясняется и высокий выход золы (1,0—4,0%), остающейся после сжигания алмазов этой разновидности.

Т а б л и ц а 9

Концентрация примесей (z/z) в исследованных алмазах из различных месторождений (по Глазунову, Кодочигову, Орлову, 1967)

Местонахождение	Количество кристаллов	Na	Mg	Al	Sc
Урал	9*	$4,4 \times 10^{-9}$ — $4,1 \times 10^{-7}$	—	$6,2 \times 10^{-7}$ — $6,7 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-8}$ — $1,9 \times 10^{-8}$
Якутия	19*	$7,6 \times 10^{-9}$ — $1,4 \times 10^{-6}$	—	$1,3 \times 10^{-7}$ — $4,3 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-9}$ — $5,2 \times 10^{-8}$
Южная Африка	14*	$1,8 \times 10^{-8}$ — $4,2 \times 10^{-6}$	—	$4,1 \times 10^{-7}$ — $1,7 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-10}$ — $3,6 \times 10^{-8}$
Сьерра-Леоне (Африка)	2**	$3,8 \times 10^{-7}$ — $4,1 \times 10^{-6}$	—	$2,0 \times 10^{-5}$ — $1,0 \times 10^{-4}$	—
Бразилия	1**	$1,2 \times 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	—

* Примеси определены при облучении потоком $1,2 \times 10^{13} \text{ н/см}^2 \text{ сек}$ в течение от 1 мин до 100 час в зависимости от периода полураспада измеряемого радиоизотопа.

Na	Ag	Ti	Cr	Pb	B	Pt	Аналитик
—	—	—	—	—	—	—	Chesley, 1942
—	Сл.	Мал.	—	—	—	—	То же
—	—	Ср.	Мал.	—	—	—	»
—	—	—	—	—	0,03	0,02	Корнилова А. И., Орлов Ю. Л.

По химическому составу от всех других разновидностей алмаза резко отличается карбонадо. Отличие наблюдается не в примесях посторонних элементов, а в изотопном составе углерода. Последний значительно «облегчен» в карбонадо по сравнению с углеродом всех других разновидностей алмаза. По данным Числея (Chesley, 1942), в трех типичных бразильских карбонадо установлены те же примеси, что и в других разновидностях алмаза. Это подтверждается результатами и нашего эмиссионного анализа одного образца карбонадо из Бразилии (табл. 8).

К настоящему времени сделано большое количество спектральных анализов алмазов из различных месторождений. На основании всех данных, опубликованных в литературе по результатам этих анализов, нельзя сделать вывод, что алмазы какого-либо месторождения отличаются составом или концентрацией примесей от алмазов из других месторождений. Алмазы одних и тех же разновидностей из разных месторождений практически содержат одни и те же примеси, концентрация которых колеблется в определенных пределах.

Более точные количественные анализы, сделанные нейтронно-активационным методом, также не выявили особенностей состава примесей в алмазах каких-либо месторождений. В табл. 9 приводятся пределы колебаний

Ti	Cr	Mn	Co	Cu	La	Au
—	8×10^{-7} — $6,6 \times 10^{-6}$	$8,7 \times 10^{-9}$ — $1,4 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-6}$	Сл.	$7,2 \times 10^{-11}$ — $5,2 \times 10^{-9}$
—	8×10^{-8} — $1,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-9}$ — $2,5 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-7}$ — $7,7 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-7}$ — $1,9 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$ — Сл.	$7,0 \times 10^{-10}$
$5,0 \times 10^{-6}$	$8,8 \times 10^{-7}$ — $2,4 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-9}$ — $1,4 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-8}$ — $5,4 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-8}$ — $7,3 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-6}$ — Сл.	—
$5,0 \times 10^{-8}$	—	$4,6 \times 10^{-8}$ — $7,0 \times 10^{-8}$	—	$2,7 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-6}$	—
$1,8 \cdot 10^{-4}$	—	$2,8 \times 10^{-8}$	—	$7,9 \times 10^{-7}$	—	$8,2 \cdot 10^{-9}$

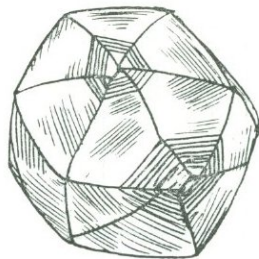
** Примеси определены при облучении потоком $5 \times 10^{12} \text{ н/см}^2 \text{ сек}$ в течение от 5 мин до 10 час.

содержания различных элементов, установленные в 45 кристаллах из месторождений Советского Союза (Урал и Якутия), Африки и Бразилии. Как видно из этой таблицы, все основные элементы-примеси присутствуют в алмазах из всех этих месторождений, но больших концентраций и особого состава примесей в алмазах какого-либо месторождения не выявляется.

Исследование химического состава алмазов различных разновидностей, а также изучение корреляции между физическими свойствами алмаза и составом их примесей имеет большое значение для выяснения природы различных дефектов в кристаллической структуре алмаза и влияния их на свойства алмазов. В связи с тем, что алмазы являются исключительно дефицитным материалом и многие интересные с этой точки зрения кристаллы часто бывают недоступными для исследования, к настоящему времени они еще слабо изучены в этом отношении. В ряде работ показано влияние на полупроводниковые, оптические и другие свойства алмазов примеси азота, алюминия и бора. Характер распространения других элементов, находящихся в алмазе, и влияние их на физические свойства еще остается неясным, но можно надеяться, что детальное одновременное исследование всех физических свойств алмаза, особенностей строения их кристаллов и химического состава в ближайшем будущем позволит выяснить эти вопросы.

ГЛАВА IV

ДЕФЕКТЫ В СТРУКТУРЕ И ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА



В последние годы в результате исследования алмазов различными методами (электронномикроскопия, рентгенодифракционная топография, инфракрасная спектроскопия и др.) получен интересный материал о разного рода дефектах в их структуре. Установлено большое количество примесных центров, высказаны различные мнения о природе и структурных моделях этих центров. Однако по мере накопления экспериментального материала представления нередко быстро меняются. Ниже приводятся сведения и различные представления по этим вопросам, существующие на сегодняшний день.

ДЕФЕКТНЫЕ ЦЕНТРЫ, СОЗДАВАЕМЫЕ ПРИМЕСЯМИ И ВАКАНСИЯМИ

Известно, что примеси играют большую роль в образовании различных дефектных центров в структуре кристаллов. В алмазах, как показано в главе III, зафиксировано присутствие значительного количества элементов-примесей. Установлено, что основной примесью, создающей большое количество дефектных центров, является азот. По сравнению со всеми другими примесями характер дефектов, образуемых азотом, и влияние их на свойства алмазов выяснены наиболее определенно. В табл. 10 показаны по данным Е. В. Соболева и Лисойван (1971) предполагаемые азотные центры в структуре алмаза и проявление их в физических свойствах этого минерала. В связи с тем, что существуют разные представления о природе некоторых центров, ответственных за тот или иной комплекс свойств, приведем краткие сведения об их исследовании.

Определенно установлено (Smith et al., 1959), что азот входит в структуру алмаза в виде отдельных атомов, изоморфно замещающих атомы углерода. Эти атомы являются парамагнитными центрами, и по интенсивности спектров ЭПР определяется их концентрация. Подсчитано, что расстояние С — N на 10% больше по сравнению с расстоянием между двумя атомами углерода. С этим центром связывается определенная система полос поглощения в ИК-области (1050, 1100, 1130 и 1290 см^{-1}) и поглощение в видимой области начиная с 5500 Å.

В 1940 г. впервые было обнаружено (Raman, Nilakantan, 1940), что от алмазов, относящихся по своим свойствам к алмазам типа I, т. е., как позднее было выяснено, обогащенных азотом, получают экстраотражения, фиксируемые на лауэграммах. Экстраотражения на лауэграммах дают пятна в виде «шипов», располагающиеся вокруг более крупных пятен теплового диффузионного рассеивания, находящихся рядом с отражениями от плоскостей {111}.

Таблица 10

Примесные и структурные дефекты в алмазах и влияние их на свойства кристаллов
(Соболев, Лисойван, 1971)

Обозначение дефекта	Структурная модель дефекта	Максимальная концентрация, Ц/см ³	Проявление центра в свойствах алмаза				
			Поглощение			Люминесценция, главные линии, Å и эв	ЭПР <i>g</i> , эрстед
			ВО (Å)	УФ (Å)	ИК (см ⁻¹)		
[N]		10 ²⁰	$\lambda < 5500$ Начало поглощения, продолжающегося в УФ	→	1050, 1100 1130, 1290	—	<i>g</i> = 2,0024 A = 40,8 B = 29,2
[N ₂]		4·10 ²⁰	—	$\lambda < 3200$ 3065	Группа линий А 480, 1100 1212, 1282	—	—
N _S (III)		3·10 ²⁰	—	2400—2250 2395 (кр.) 2365 (ср.)	Группа линий В ₁ 1010, 1100 1175, 1331	Система N9	—
N _S (100)		10 ²¹	—	2668 2834	Группа линий В ₂ 330, 1370 (ср.) 1430 (кр.)	—	—
NV		10 ¹⁷	—	—	—	Система S ₁ 5034 (2,465) 5107 (2,429)	<i>g</i> _z = 2,0020 <i>g</i> _x = 2,0027 <i>g</i> _y = 2,0032 A = 7,6, B = 5,7
N ₂ V		10 ¹⁶	—	—	—	—	<i>g</i> = 2,0024 A ₁ = 46,4 A ₂ = 3,2 B ₁ = 32,0, B ₂ = 2,9

Таблица 10 (окончание)

Обозначение дефекта	Структурная модель дефекта	Максимальная концентрация, Ц/см ³	Проявление центра в свойствах алмаза				
			Поглощение			Люминесценция, главные линии, Å и эв	ЭПР <i>g</i> , эрстед
			ВО (Å)	УФ (Å)	ИК (см ⁻¹)		
N ₂ D		10 ¹⁵	—	—	—	—	<i>g</i> = 2,0024 A ₁ = 44,0 A ₂ = 5,5 B ₁ = 31,3, B ₂ = 4,7
VN ₂ V _(t)		10 ¹⁷	Система Н 3 5032	—	—	Система Н 3 5032 (2,465)	—
VN ₂ V _(g)		10 ¹⁸	Система Н 4 4958	—	—	Система Н 4 4958 (2,502)	—
NV ₂		10 ¹⁷	—	—	—	—	<i>g</i> _z = 2,0024 2,0024 < <i>g</i> _x <i>g</i> _y < 2,0025 A = 1,7 B = 0,45
(NAI) ⁻		10 ¹⁷	Система N3 4152	—	—	Система N3 4152 (2,98)	<i>g</i> ₁₁ = 2,0024 <i>g</i> ₁ = 2,0034 A ₁ = 3,9, A ₂ = 1,7
C ₂ H ₂		2·10 ¹⁹	—	—	1405 3107 1568 3107	—	—

Примечание. В обозначениях центров — N, C, H, Al — элементы, S — сегрегация; V — вакансия; D — дислокация.

Подчеркнуты основные линии в спектрах поглощения, коэффициенты поглощения при которых прямо пропорциональны концентрации азота в соответствующей форме. (кр.) и (ср.) — проявление краевой и срединной области центра.

Природа этих экстраотражений долгое время оставалась неясной. Было проведено много работ по выяснению этого явления (Lonsdale, Smith, 1941; Lonsdale, 1942; Grenville-Wells, 1951; Hoerni, Wooster, 1955; Frank, 1956; Sirkar, Sen, 1956; Caticha-Ellis, Cochran, 1958; Lonsdale, Milledge, 1965; Футергендлер, 1964; Соболев, Бокий и др., 1965; Соболев, Лисойван, Ленская, 1967).

Ф. С. Франк (Frank, 1956) предположил, что экстраотражения обусловлены дефектами в структуре алмазов, созданными примесью кремния, атомы которого образуют обособленные скопления, располагающиеся параллельно плоскостям $\{100\}$. Соглашаясь с тем, что экстраотражения могут быть вызваны такого рода дефектами, другие исследователи (Caticha-Ellis, Cochran, 1958) высказали сомнение, что они создаются примесью кремния, так как он присутствует в алмазах в недостаточном для этого количестве. После

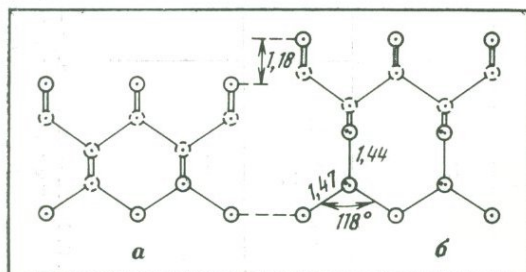
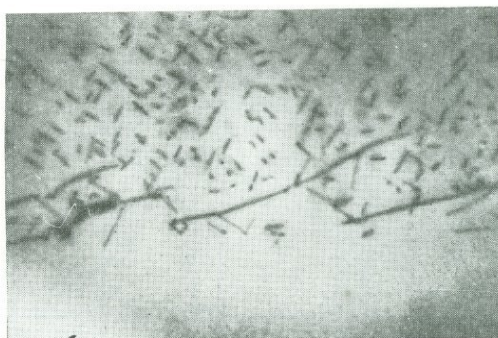


Рис. 15. Пластинчатые сегрегации (platelets) атомов азота в структуре алмаза, располагающиеся в плоскостях $\{100\}$

а, б — электронно-микроскопические снимки (Evans, 1965) $\times 45000$; б — предполагаемая структурная модель вхождения азота в решетку алмаза при образовании сегрегаций (Lang, 1964)

установления в алмазах значительных концентраций азота было сделано предположение (Kemmey, Mitchell, 1960; Elliott, 1960), что этот элемент образует пластинчатые сегрегации, обуславливающие экстраотражения. Существование пластинчатых сегрегаций (platelets) в алмазах было установлено с помощью электронной микроскопии (Evans, Phaal, 1962). Они были четко зафиксированы на снимках (рис. 15). Размеры их колеблются от 50 до 1000 Å; в поперечном сечении они имеют толщину в несколько атомарных слоев; плотность распределения доходит до $3,4 \times 10^{15}$ пласт./см³. Эванс и Фаал сделали вывод, что пластинки, видимые на снимках, представляют собой сегрегированные атомы примесного азота, так как такого вида дефекты не были установлены в безазотных алмазах типа II. Этого мнения в настоящее время придерживаются большинство исследователей алмазов.

Исследование поведения плателетс азота при высоких температурах (до 2000° С) было произведено К. Лонсдейл и Милледж (Lonsdale, Milledge, 1965). Ими установлено, что интенсивность экстраотражений не уменьшается

даже в графитизированном алмазе, т. е. плателетс являются устойчивыми по отношению к температуре. Однако позднее Р. Дж. Кавеней (Caveney, 1968), нагревая алмазы только до 1270°C , но при давлении 60 *кбар*, обнаружил, что в этих условиях пластинчатые образования частично разрушаются. Структурная модель этого дефекта в алмазах была предложена Лангом (Lang, 1964); изображение ее показано на рис. 15, *в*. Многие исследователи считают, что пластинчатые сегрегации азота являются преимущественной формой нахождения азота в алмазах и в соответствии с данными Кайзера и Бонда (Kaiser, Bond, 1959) связывают с ними группу линий А (480, 1100, 1212, 1282 см^{-1}). Однако Е. В. Соболевым и др. (1967) было установлено, что интенсивность экстраотражений, вызываемых пластинчатыми сегрегациями азота, не находится в прямо пропорциональной зависимости от основного количества азота, присутствующего в алмазах. Ими выявлено, что интенсивность экстраотражений коррелируется с полосой поглощения с главной линией 1370 см^{-1} и с двумя полосами с максимумами при 2834 и 2668 \AA в УФ-области. На основании этого был сделан вывод, что пластинчатые образования не являются основной формой нахождения азота в алмазах и представляют собой дефектный центр, ответственный только за поглощенные группы линий B_2 ($330, 1370, 1430\text{ см}^{-1}$) в ИК-области, а также указанные полосы поглощения в УФ-области. По мнению Е. В. Соболева и др. (1967), преимущественной формой нахождения азота в алмазах являются ассоциации двух его атомов, которые образуют центр, ответственный за поглощение группы линий А с основной линией 1282 см^{-1} в ИК-области и сплошное поглощение в УФ-области начиная с 3200 \AA . Было высказано предположение, что азот может образовывать в структуре алмаза дефект в форме ассоциации трех атомов и более (Mitchell, 1964). Предполагается, что одиночные атомы азота, а также ассоциация двух атомов этого элемента в комбинации с дислокациями образуют дефектные центры, которые влияют на ЭПР-спектры, поглощение в УФ, ИК и видимой областях, а также на появление определенных систем линий (H_3, H_4 и S_1) в спектрах фотолюминесценции (табл. 10).

В недавно опубликованной работе Дэвиса (Davies, 1972) показано состояние вопроса об азотных центрах в структуре алмазов. Из этой работы видно, насколько еще различны представления исследователей и как трудно в большинстве случаев сделать определенный вывод о строении азотных центров и их влияния на физические свойства алмаза.

Примеси других элементов, несомненно, являются ответственными за появление дефектных центров в структуре алмаза, но характер этих дефектов и влияние их на свойства кристаллов для большинства примесей, установленных в алмазах, совершенно не выявлены. Некоторые предположения сделаны в отношении алюминия, кремния, бора и водорода. Возможность замещения в структуре алмаза углерода алюминием и другими элементами III группы периодической системы анализировалась в работе Кеммеи и Митчелла (Kemme, Mitchell, 1960). Было высказано предположение, что в алмазах имеется дефектный центр, представленный донорно-акцепторной парой $\text{N} - \text{Al}$, в которой донор может быть нейтральным или ионизованным. По мнению Дина (Dean, 1965), этот центр при нейтральном состоянии донорного атома ответствен за появление в спектрах поглощения электронно-колебательной системы в области $2400 - 2250\text{ \AA}$ (система N_9). Позднее было отмечено, что эта система более вероятно связана с чисто азотным центром $[\text{N}_s]_{(111)}$, представленным дислокационными петлями, образовавшимися в результате конденсации вакансий, стабилизируемых азотом, и что с системой N_9 коррелируется группа линий B_1 ($1010, 1100, 1175, 1131\text{ см}^{-1}$; Ильин, 1970). Кроме того, было высказано предположение, что система N_9 может

быть связана с дефектным центром, образованным примесью кремния (Клюев и др., 1969). В последнее время с предполагаемым центром N — Al (с ионизованным состоянием донора) стали связывать только систему N3 (основная линия 4152 Å), которая установлена в спектрах поглощения в УФ-области, а также в спектрах фотолюминесценции. С этим же центром связываются и определенные линии в спектрах ЭПР (табл. 10). Однако сейчас объяснение природы этого центра стало вызывать сомнение. Таким образом, в настоящее время трудно утверждать, что эти свойства обусловлены центром, образованным азотом и алюминием, и что центр N — Al существует в алмазах.

По мнению Смита и др. (Smith, Gelles, Sorokin, 1959), одиночный атом алюминия, изоморфно входя в структуру алмаза, образует парамагнитный центр, обуславливающий в спектрах ЭПР систему линий с тонкой структурой.

Долгое время считалось, что в природных алмазах, относящихся к типу Пб, алюминий создает акцепторный уровень с энергией активации 0,373 эв, который обуславливает полупроводниковые свойства этого типа алмазов. Такие центры были искусственно созданы в синтетических алмазах путем введения в них примеси алюминия. Однако недавно были проведены исследования, в результате которых был сделан вывод о том, что в природных алмазах полупроводниковые свойства, по всей вероятности, не связаны с примесью алюминия. Высказано предположение, что акцепторный уровень, ответственный за полупроводниковые свойства в природных алмазах, создается примесью бора (Collins, Williams, 1970).

Некоторые исследователи полагают, что водород в решетке алмаза создает структурный дефект, модель которого показана в табл. 10, ответственный за появление определенных линий поглощения в ИК-спектре. Так, например, полоса 3107 см^{-1} относится ими к локализованному валентному колебанию C — H (Charette, 1961; Соболев, Ленская, 1965).

О роли других элементов-примесей, установленных в алмазах: Na, Mg, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Sr, Ba, Zr, La, Lu, Pt, Au, Ag и Pb, ничего определенного еще не выяснено и не высказано никаких более или менее вероятных предположений о характере вхождения их в решетку алмаза, создаваемых дефектах и влиянии их на свойства алмазов. Правда, ранее в некоторых работах отмечалось, что такие элементы, как Fe, Cr, Ti, Mn, создают дефекты, влияющие на поглощение в видимой области и обуславливающие желтую (Fe, Cr, Ti) и розово-лиловую (Mn) окраску алмазов (Гневушев, Красов, Дуботовко, Дьякова, 1961; Custers, 1957—1958; Raal, 1958). Однако это не подтвердилось последующими исследованиями, что показывается в главе VI при рассмотрении природы различной окраски кристаллов алмаза.

В литературе детально описано проявление дефектного центра в свойствах алмаза, представленного нейтральной вакансией вне связи с какими-либо элементами-примесями (Clark, Walker, 1972). Этот дефект ответствен за появление в спектрах поглощения и люминесценции системы GR1 (бесфононная линия 7414 Å). Этот дефект в алмазах создается путем облучения их кристаллов электронами, нейтронами и другими частицами. В природных алмазах структурный дефект этого типа фиксируется в поверхностной зоне кристаллов, пигментированных зелеными и бурными пятнами, что подробно рассматривается в главе VI при описании окраски алмазов.

Исследование распределения примесных центров по объему кристаллов алмаза показало, что в одном и том же кристалле присутствуют, как правило, разные центры в различных концентрациях, причем для некоторых из них характерно зональное распределение (Ильин, 1970; Соболев, Ильин, Лисойван, 1971)

ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ РОСТА

В кристаллах алмаза обнаружены разного вида структурные дефекты роста.

С помощью электронной микроскопии в азотных алмазах были установлены небольшие петли дислокаций, удлиненные вдоль $\langle 110 \rangle$ и лежащие на плоскостях $\{111\}$ вблизи слоев, содержащих азот (рис. 16). Возникновение их объясняется конденсацией вакансий, сопровождающих образование этих слоев (Evans, Phaal, 1962). Плотность этих дефектов приблизительно 1×10^{15} *петель*·*см*⁻³ (при толщине алмазной пластинки ~ 2000 Å); эквивалентная плотность вакансий — 4×10^{19} *вакансий*·*см*⁻³. Этого вида петли дислокаций отсутствуют в «безазотных» алмазах типа II, в которых содержание азота не превышает 10^{18} *атом*·*см*⁻³.

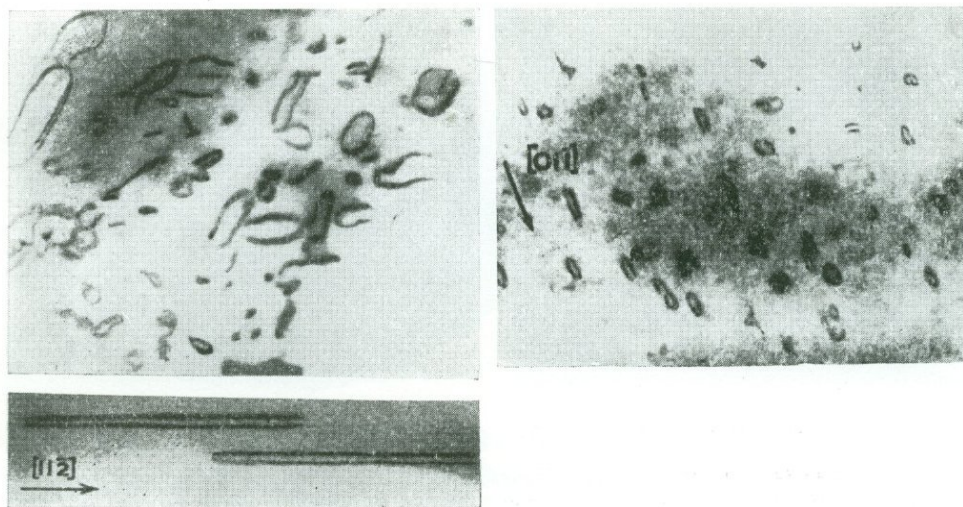


Рис. 16. Дислокационные петли и диполи в структуре алмаза (электронно-микроскопические снимки; Evans, 1965)

a — дислокационные петли в плоскости $\{111\}$ в алмазе типа II, $\times 60000$; *б* — дислокационные петли в плоскости $\{111\}$ в алмазе типа I, $\times 60000$; *в* — дислокационные диполи в плоскости $\{111\}$ в алмазе типа I, $\times 100000$

В обоих типах алмазов, т. е. в относительно обогащенных азотом и с низким его содержанием, наблюдались длинные дислокационные диполи (рис. 16, *в*), образующиеся при высоких температурах при движении через кристалл винтовых дислокаций, имеющих длинные ступеньки. Диполи вытянуты вдоль $\langle 110 \rangle$ или $\langle 112 \rangle$ и имеют длину ~ 2000 Å, но иногда они достигают 6500 Å. Кроме дислокационных диполей, в алмазах обнаружено большое количество дислокаций (рис. 17), плотность которых в алмазах типа II обычно выше, чем в алмазах типа I. Большинство дислокаций располагается вдоль $\langle 110 \rangle$. В одном из алмазов типа II наблюдались спиральные дислокации с осью вдоль $\langle 110 \rangle$, которые могли возникнуть, как предполагают Эванс и Фаал, в результате конденсации вакансий на винтовых дислокациях.

Интересные данные о дислокационных дефектах роста получены при исследовании кристаллов алмаза методом рентгенодифракционной топогра-

фии. С помощью этого метода были установлены планарные дефекты роста (Lawan et al., 1965) и дислокации, имеющие вид радиально-лучистых пучков, идущих из центра к поверхности граней (Frank, Lang, 1959; Lang, 1964; Миусков, Орлов, 1966).

На рис. 18 приведена одна из рентгенодифракционных топограмм кристалла алмаза, по которой хорошо видны дислокации, идущие из центра к поверхности граней. Эти дислокации могут наблюдаться также в поляризованном свете при скрещенных николях, что показывается при описании аномального двупреломления в кристаллах алмаза (гл. VI). Обычно исходной точкой этого типа дислокаций является микроскопического размера включение. Нередко включение располагается не в центре, а в различных других точках внутри кристалла, и в этом случае дислокации в виде расходящегося пучка лучей идут от него к поверхности одной из граней кристалла. Этого типа

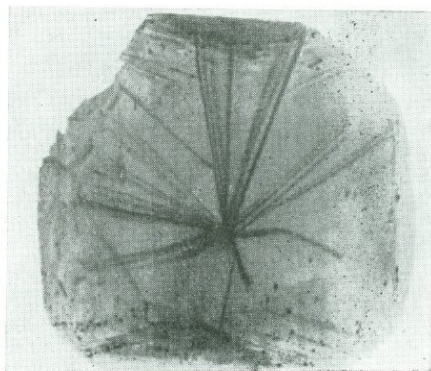
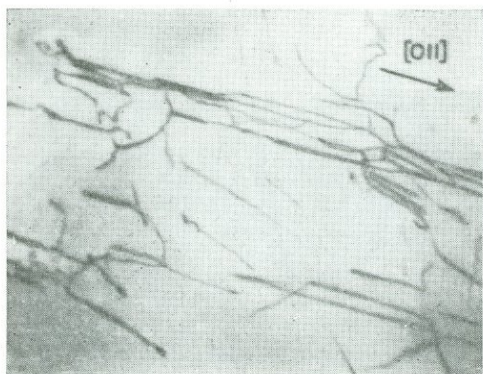


Рис. 17. Дислокации в реальной структуре алмаза типа II (Evans 1965), $\times 45000$

Рис. 18. Дислокации, идущие в виде радиально-лучистых пучков из центра кристалла к поверхности граней $\{111\}$ (рентгенодифракционная топограмма, полученная В. Ф. Миусковым с алмаза из якутского месторождения)

дислокации создают на рентгенодифракционных топограммах видимость шестовато-волокнистого строения внешних зон у кристаллов четвертой разновидности (рис. 19).

ДЕФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЯВЛЕНИЯМИ, РАЗВИВАЮЩИМИСЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОСЛЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗОВ

В кристаллах алмаза, претерпевших после своего образования пластическую деформацию, появляются дислокационные и другие дефекты, приуроченные к плоскостям скольжения. Эти дефекты ответственны за эпигенетическое окрашивание алмазов в розовато-лиловый и дымчатый тона. Характер их еще окончательно не выяснен. Предполагается, что одним из них является центр N_2D (табл. 10).

В некоторых кристаллах алмаза после их кристаллизации происходит выделение новых обособленных твердых фаз. В центре некоторых кристаллов алмаза иногда наблюдаются крестообразные зоны, в пределах которых находится большое количество включений микроскопического размера (рис. 20). Эти включения были описаны Шахом, Лангом и Сиилом (Shah,

Lang, 1963; Seal, 1966). Указанные исследователи, исходя из взаимоотношения включений с дислокациями роста, пришли к выводу, что они выделились уже в твердой фазе, т. е. являются эпитгенетическими включениями — преципитатами. (Описание этого вида включений подробнее приводится в главе VIII.)

Иногда в кристаллах алмаза наблюдаются белые облакообразные образования. Некоторые исследователи без всякого обоснования называют их газовыми включениями (Gubelin, 1953, 1957). В действительности, как это видно при очень большом увеличении, такие «белые облака» представляют собой скопления микроскопических включений, которые, по всей вероятно-

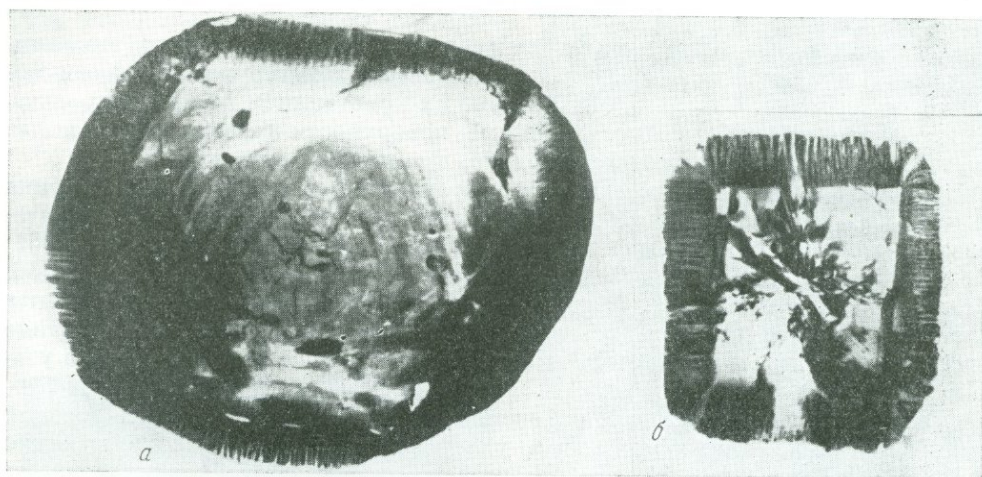
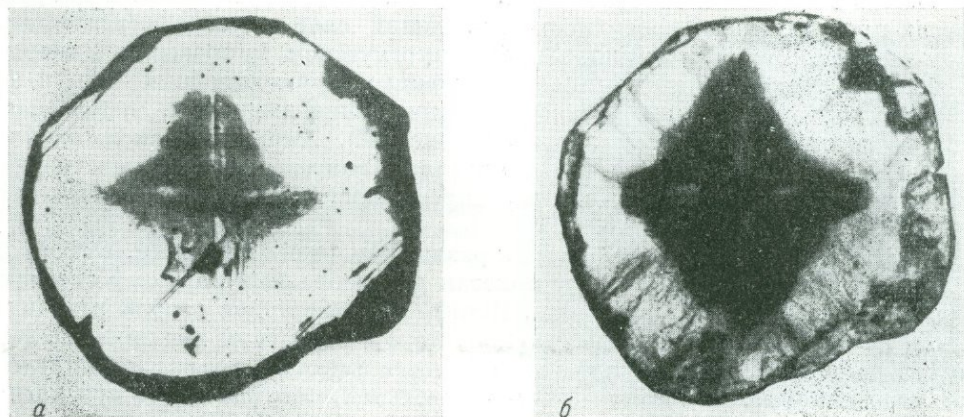


Рис. 19. Характер строения внешних оболочек в кристаллах алмаза четвертой разновидности (coated diamonds). Высокая плотность дислокаций создает впечатление шестовато-волокнистого строения оболочек (рентгенодифракционные топограммы)

a — кристалл с желтой оболочкой из месторождения «Айхал» (Миусков, Орлов, 1966); *б* — кристалл из месторождения Сьерра-Леоне (Kamija, Lang, 1965).

Рис. 20. Эпитгенетические субмикроскопические включения (преципитаты), образовавшиеся в центре кристалла в результате фазового распада (Shah, Lang, 1963)

a — вид шлифа под микроскопом; *б* — рентгенодифракционная топограмма шлифа



сти, также являются эпигенетическими преципитатами. Идентификация этих включений представляет трудность в связи с их микроскопическими размерами.

Таким образом, эпигенетические явления создают определенные дефекты в кристаллах алмаза и в некоторых случаях влияют на изменение их первичного внутреннего строения и свойств.

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ—ТЕКСТУРА КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

В результате исследования внутреннего строения кристаллов алмаза выявлены текстурные особенности кристаллов различных разновидностей, а также алмазов типов I и II.

Кристаллы алмазов с незначительным содержанием примеси азота (т. е. алмазы типа II) при рентгенографических исследованиях обнаруживают мозаично-блоковое строение. Отдельные слагающие их кристаллиты дезориентированы на незначительные углы. Протравленные поверхности пластин, выпиленных из этих кристаллов, имеют однородное, гомогенное строение.

Кристаллы алмазов, относительно обогащенные азотом (т. е. алмазы типа I), часто имеют зональное строение по октаэдру, что можно видеть из материалов, приводимых во многих работах (Tolansky, 1955; Denning, 1961; Орлов, 1963; Takagi, Lang, 1964; Seal, 1965, 1969; Орлов, Афанасьева, 1966; Grantham, 1964). На рис. 21 приведены две фотографии протравленных пластин, выпиленных из кристаллов алмаза типа I, в которых отчетливо проявлено зональное строение. Эта зональность хорошо вскрывается и в узорах двупреломления (см. гл. VI, рис. 56).

Детальное исследование поглощения волн различной длины каждой зоной кристалла алмаза типа I в ультрафиолетовом диапазоне выявило отличие их оптических свойств. Выяснено, что зоны отличаются одна от другой прозрачностью для ультрафиолетовых лучей и интенсивностью экстраотражений типа «шипов» (Takagi, Lang, 1964). Эти два свойства увязываются с концентрацией азота и характером его вхождения в решетку алмаза. Как известно, до сих пор никакого существенного отличия в составе примесей, кроме азота, между алмазами типа I и II не выявлено (Raal, 1957; Chesley, 1942). Учитывая эти данные, а также то, что зональное строение наблюдается только в азотных алмазах типа I, можно сделать вывод, что главным образом примесь азота оказывает влияние на образование зональности по (111) в кристаллах алмаза.

Интересный материал получен Сиилом (Seal, 1965), который обрабатывал в селитре вырезанные из кристаллов пластины и затем напылял в вакууме на их протравленную поверхность тончайший слой серебра и исследовал характер строения кристаллов в металлургическом микроскопе Викакса. Таким способом, кроме отчетливо выраженных прямолинейных зон, в некоторых кристаллах были установлены криволинейные зоны, напоминающие по своему виду полосы в агатах (рис. 22). Характер такой зональности свидетельствует о том, что она возникла эпигенетически уже в твердой фазе, возможно, в результате перераспределения примесей в объеме кристалла.

Кристаллы алмаза, относящиеся к различным разновидностям, отличаются внутренним строением. Выше показан разнообразный характер строения кристаллов первой разновидности. Шлифы из кристаллов второй разновидности не изготовлялись, поэтому о характере их текстуры нет никаких данных. Кристаллы алмаза третьей разновидности имеют специфическое внутреннее строение (рис. 23). В квадратных пластинках, получающихся при распи-

ливании кристаллов, имеющих форму куба, всегда видно, что в центре их имеется прозрачная бесцветная крестообразная зона, соответствующая сечению октаэдрического кристалла с ясно выраженным антискелетным развитием граней; во внешней части кристалла находится много включений и мелких трещин, в связи с чем она окрашена в серый и темно-серый цвет. На основании этого можно сделать вывод, что сначала кристалл рос как правильный октаэдр, затем происходило антискелетное развитие граней, и на поздней стадии кристалл, захватывая включения, перерастал в кубическую форму. Кристаллы четвертой разновидности имеют отчетливо выраженное зональное строение. Внешняя их зона мутноватая (молочно-серая, желтая

Рис. 21. Зональное строение по $\{111\}$ алмазов типа I, вскрытое путем травления

а — Орлов, 1963; б — Grantham, 1964

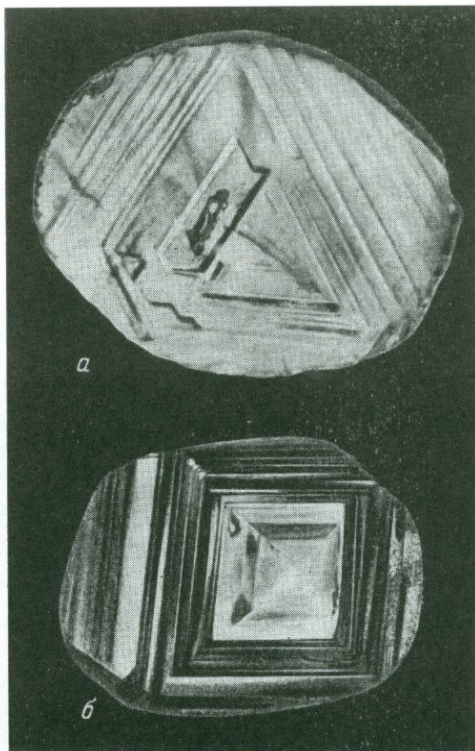


Рис. 22. Агатоподобная зональность, наблюдавшаяся в кристалле алмаза (Seal, 1965)

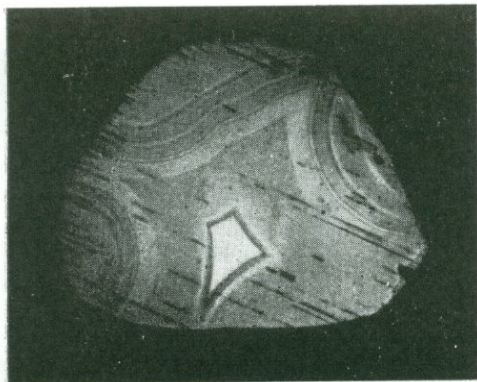
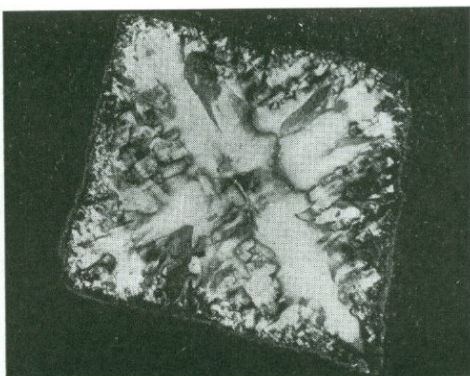


Рис. 23. Характер внутреннего строения кристаллов третьей разновидности: шлиф (пластина) под микроскопом в скрещенных николях (фото Ю. П. Солодовой)



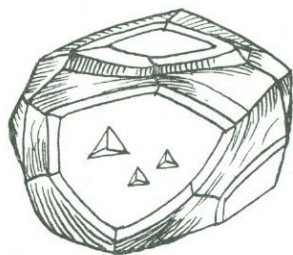
или зеленая) резко отделяется от чистого прозрачного ядра. На границе прозрачного ядра и внешней оболочки всегда находятся микроскопические включения, приуроченные к граням прозрачного кристалла — ядра, на котором образовалась оболочка. Внешняя оболочка сама иногда имеет зональное строение: в ней наблюдается чередование прозрачных зон без включений и мутных с большим количеством микроскопических включений.

В кристаллах пятой разновидности также отчетливо выражено зональное строение: в них наблюдается прозрачная бесцветная внутренняя зона, соответствующая по своей форме сечению октаэдрического кристалла, и окаймляющая ее темная внешняя зона, в которой находится большое количество включений графита.

Изучение внутреннего строения кристаллов алмаза имеет большое значение для объяснения внешних скульптурных особенностей их округлых форм растворения, выяснения истории роста кристаллов, природы узоров дупреломления и других вопросов.

ГЛАВА V

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА



ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА И СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА О ВЛИЯНИИ НА ИХ МОРФОЛОГИЮ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ, РЕГЕНЕРАЦИИ И КОРРОЗИИ

Алмазы чрезвычайно разнообразны по формам и внешнему виду поверхности их кристаллов. Это разнообразие заключается в том, что, кроме простых октаэдрических, кубических и комбинационных плоскогранных кристаллов, отличающихся строением граней и характером искажения габитуса, среди алмазов находятся кривогранные и комбинационные кривогранно-плоскогранные формы, на поверхности которых наблюдаются различного вида штриховка и акцессорные фигуры, образующие в совокупности так называемые скульптуры граней. Разнообразие форм кристаллов алмаза и скульптур на их гранях давно привлекало внимание кристаллографов. Первые научные описания их появились во второй половине XVIII в. (Romé de l'Isle, 1783, 1784; D'Andrada, 1792; Delaméthrie, 1792). В XIX в. и в начале XX в. вышло в свет очень большое количество книг и статей, в которых содержалось описание кристаллов алмаза (Haüy, 1801; 1806, 1817, 1822; Bernhardt, 1810; Bournon, 1815, 1817; Cohen, 1822; Lévy, 1837; Rose, 1853, 1856, 1857; Scacchi, 1862; Кокшаров, 1866, 1870; Еремеев, 1871_{1,2}; 1898, 1899; Rose, Sadebeck, 1876; Sadebeck, 1876, 1878; Baker, 1880; Weiss, 1880; Baumhauer, 1881; Boutan, 1886; Dana, 1892; Федоров, 1899, 1901; Hintze, 1904; Crookes, 1905, 1909; Hussak, 1906; Becke, 1907; Kunz, Washington, 1907; Kaiser, 1909; Fersman, Goldschmidt, 1911; Van der Veen, 1913; Sutton, 1928; Polinard, 1929, 1930, 1931; Williams, 1932 и др.)¹.

История изучения кристаллов алмаза подробно изложена в ряде книг (Fersman, Goldschmidt, 1911; Шафрановский, 1948; Кухаренко, 1954, 1955; Орлов, 1963), поэтому нет смысла излагать здесь содержание основных работ, опубликованных в ранний период исследования кристалломорфологии алмаза. Однако в связи с дискуссией о происхождении округлых форм алмазов необходимо показать развитие представлений по этому вопросу. С течением времени эти представления развивались, изменялись, но до настоящего времени нет единого мнения, и некоторые исследователи считают этот вопрос еще окончательно не решенным.

Уже в первых работах (Romé de l'Isle, 1783; Haüy, 1801 и др.) было обращено внимание на кривогранные формы кристаллов алмаза и были высказаны представления об их происхождении.

¹ Более полный список работ, опубликованных к началу XX в., в которых имеются описания кристаллов алмаза, приведен в исторической части монографии А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта «Алмаз» (1911). См. также А. Е. Ферсман (1955).

Роме Делиль предположил, что округлые кристаллы представляют собой совокупность мельчайших неделимых, имеющих подобно конкреции один общий центр, но эта точка зрения, естественно, не получила признания и развития. Гаюи, основываясь на своей «теории убывания», высказал мнение, что округлые формы кристаллов алмаза образуются в результате последовательного наслаивания слоев роста на октаэдрических гранях, что, по его представлениям, происходит беспорядочно из-за быстрой кристаллизации и в связи с чем округлые поверхности таких кристаллов не обладают постоянной кривизной. Характерная форма округлых кристаллов является, как считал Гаюи, результатом тенденции алмазов кристаллизоваться в виде гексоктаэдров. Взгляды Гаюи казались весьма правдоподобными, и многие исследователи в дальнейшем основывались на его представлениях. В последующих работах, например, Задебека, Розе, Ван-дер-Веена, и др., рассматривающих происхождение округлых кристаллов алмаза, по существу развиваются воззрения Гаюи.

Следует обратить внимание, что выводы исследователей XIX в. по этому вопросу основывались главным образом на умозрительных построениях. Одни из них пытались воспроизвести округлые формы алмазов геометрически, умозрительно накладывая последовательно убывающие в размере и разной формы слои на грани октаэдра, другие — идеализировали округлые кристаллы и представляли их как сложные комбинационные формы плоскогранных многогранников.

Чисто геометрический, почти абстрагированный от реальных кристаллов подход к описанию алмазов виден по рисункам в работах таких исследователей, как, например, Бернхарди (Bernhardi, 1810), Бурнон (Bournon, 1815), Леви (Lévy, 1837), Пресл (Presl, 1837), Розе и Задебек (Rose, Sadebeck, 1876), Вейсс (Weiss, 1880) и др. Эти исследователи, идеализируя кристаллы алмаза, изображали округлые поверхности, развитые на них, как плоские грани или комбинации многочисленных плоских граней различных форм. Этим идеализированным граням присваивались символы, таким образом в литературе по алмазам появились многочисленные зарисовки сложных комбинационных плоскогранных кристаллов. Эти зарисовки, безусловно, вводят многих читателей, не видевших алмазов, в заблуждение и создают впечатление, что на их кристаллах имеются правильные плоские грани многих форм.

Детального исследования характера скульптур округлых поверхностей, взаимоотношения плоскогранных и кривогранных форм, проявления процессов травления, сравнение с формами растворения кристаллов других минералов указанные исследователи не делали. Производя преобразование кривогранных поверхностей в плоские, они к тому же не документировали скульптуры, известные на округлых формах. В связи с этим ценность таких зарисовок в настоящее время почти совершенно утрачена, так как они не иллюстрируют действительного характера кривогранных кристаллов алмаза.

Н. И. Кокшаров (1896), Е. С. Федоров (1901), так же как ранее, например, Бурнон (Bournon, 1815) и Скакки (Scacchi, 1862), представляли себе, что округлые поверхности на кристаллах алмаза образованы сочетанием большого количества вицинальных плоскостей, и считали, как и все предыдущие исследователи, что их кривогранные кристаллы являются формами роста.

В 1911 г. вышла в свет монография А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта, посвященная кристаллографии алмаза. А. Е. Ферсман (1912) писал об их новом подходе к изучению кристаллов алмаза: «... кристалл не является просто геометрическим телом, как его рассматривали Роме Делиль или

Гаюи; его нельзя оторвать от той обстановки, в которой протекает его рост; он органически связан с бесконечным количеством факторов и явлений, окружавших его в период кристаллизации, и все эти факторы и условия налагают на его поверхность свой отпечаток. Кристалл неизбежно несет на себе следы предыдущих моментов своего существования и по его форме, по скульптуре его граней, мелочам и деталям его поверхности мы можем читать его прошлое» (стр. 15).

А. Е. Ферсманом и В. Гольдшмидтом было изучено большое количество алмазов из Бразилии и Южной Африки. В атласе, приложенном к монографии, имеются зарисовки форм и скульптур 125 кристаллов и 6 алмазов, подвергнутых искусственному травлению. Кроме того, в тексте ими приводится большое число рисунков из предыдущих работ других исследователей. Зарисовки были выполнены А. Е. Ферсманом; они отличаются от рисунков в работах тех исследователей, которые стремились геометрически идеализировать округлые кристаллы алмаза и изображали их в виде сложных комбинационных форм с плоскими гранями. А. Е. Ферсман и В. Гольдшмидт детально изучали скульптуры, характер строения граней, фигуры травления и т. д. В связи с этим все зарисовки кристаллов, имеющиеся в их атласе, представляют интерес как ценный фактический материал и, как правило, приводятся во многих работах для показа природных форм кристаллов алмаза.

В отличие от всех предыдущих исследователей, не занимавшихся гониометрией кристаллов алмаза, А. Е. Ферсман и В. Гольдшмидт тщательно изучили характер световых сигналов, получаемых от кривогранных поверхностей алмазов и форм растворения кристаллов некоторых других минералов. Ими было обращено внимание на закон растворения кристаллов, сформулированный ранее Гольдшмидтом и Райтом (Goldschmidt, Wright, 1904). А. Е. Ферсман (1912) писал: «Тела растворения являются противоположностью тел роста в следующем смысле: на месте главных граней тел роста в телах растворения образуются вершинки, а на месте зон тел роста и тел растворения образуются ребра (гребни)» (стр. 58)¹. В результате изучения форм алмазов на двукружном гониометре и характера скульптур, наблюдаемых на их гранях, А. Е. Ферсман и В. Гольдшмидт пришли к выводу, что округлые кривогранные формы алмазов «должны быть рассматриваемы как многогранники растворения».

Вышедшая через два года после публикации монографии А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта работа Ван-дер-Веена (Van der Veen, 1913) явилась результатом пятнадцатилетнего труда, посвященного исследованию симметрии кристаллов алмаза, их пьезо- и пироэлектрических свойств. В объяснении генезиса округлых кристаллов алмаза Ван-дер-Веен следовал Задебеку и другим ученым XIX в., считавших, что они образуются в результате слоистого роста. Монография А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта, очевидно, была ему неизвестна, так как о ней нет упоминания в его работе. Свой вывод о происхождении округлых кристаллов Ван-дер-Веен основывает на геометрических построениях, воспроизводящих формы округлых кристаллов в зависимости от скорости роста и толщины слоев. Выводы Ван-дер-Веена хорошо объясняют образование различных форм, возникающих при ступенчато-пластинчатом развитии граней октаэдра, на которых пластины роста имеют треугольную форму. Однако для кривогранных кристаллов, формы которых Ван-дер-Веен воспроизводит из дитригональных слоев, эти построения являются искусственными, так как они основаны на абстрактных геометрических построениях, а не на исследовании реальных кристаллов,

¹ Ферсман А. Е. Кристаллография алмаза, 1955.

многие деформированные формы которых не могут быть воспроизведены путем наслаивания дитригональных и различной другой формы слоев. Кроме этого, Ван-дер-Веен игнорировал следы травления и все разнообразие скульптур на округлых поверхностях, кроме одной, так называемой сповидной штриховки, являющейся, по его мнению, следствием послыного роста.

В 1932 г. вышла в свет известная монография А. Ф. Вильямса (Williams, 1932), в которой автор, касаясь происхождения округлых форм алмаза, резко критикует взгляды А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта и, ссылаясь на Ван-дер-Веена, старается показать справедливость его точки зрения. С этой целью он приводит большое число фотографий октаэдрических граней, на которых видны дитригональные формы слои, а также снимки кривогранных додекаэдров с дитригональной штриховкой вокруг вершин осей L_3 . Эта штриховка образует характерный сповидный узор на каждой ромбической грани при проявлении ее у двух соседних вершин.

А. Ф. Вильямс отмечал, что этого вида штриховка является признаком возникновения додекаэдров в результате преобразования октаэдров путем развития на их гранях в конечную стадию роста последовательно убывающих дитригональных слоев. Всем другим скульптурам, наблюдаемым на округлых гранях, он не уделил никакого внимания в отношении объяснения их генезиса. Таким образом, все доказательство образования округлых форм в процессе роста у А. Ф. Вильямса основывается на одном априорном положении, что всякое проявление слоистости на гранях кристалла является бесспорным признаком роста. Однако образование слоистости в результате растворения граней и возникновение округлых поверхностей с разнообразной штриховкой наблюдается на кристаллах всех других минералов, подвергнутых частичному растворению, поэтому аргументация А. Ф. Вильямса является тенденциозной.

В результате поисково-разведочных работ на алмазы и развития эксплуатационных работ на Урале и в Якутии у советских исследователей появилась возможность изучать большие количества кристаллов алмаза из отечественных месторождений.

Первые значительные исследования кристаллографии алмазов были выполнены И. И. Шафрановским (1940_{1,2}, 1941, 1943, 1948) на образцах из уральских россыпей, сравнивавшихся им с алмазами из Бразилии и Южной Африки. И. И. Шафрановский решал вопрос о происхождении округлых кристаллов посредством выяснения связи геометрии их внешней формы со структурой алмаза. С этой целью им был разработан метод гониометрического измерения округлых форм, который позволял с известной степенью точности охарактеризовать кривогранные поверхности символами, измерить их кривизну и провести анализ частоты появления тех или иных граней в соответствии с их ретикулярной плотностью и межплоскостными расстояниями. В заключение после сопоставления гониометрических данных со структурой алмаза И. И. Шафрановский отметил: «... можно представить себе развитие граней округлого алмаза как результат притушения ребер между важнейшими гранями и появления на этих ребрах второстепенных граней из числа более или менее значительных, плоскости которых ближе всего подходят к поверхности притушения. Процесс этот усложняется закруглением граней к их ребрам и вершинам» (1948).

Исходя из этого, им был сделан вывод, что стабильной конечной формой указанного процесса является додекаэдр, и его граням присуща более или менее одинаковая кривизна вдоль их коротких и длинных диагоналей. Обсуждая возможные причины образования таких округлых кристаллов алмаза, И. И. Шафрановский заключил, что произведенный им структурно-

геометрический анализ свидетельствует в пользу отнесения округлых алмазов к телам растворения. Кроме этого, он писал: «Вместе с тем резкая гравировка поверхности, штрихи и вицинальные образования на некоторых кристаллах бразильского типа, несомненно, указывает на наличие явлений роста» (1948). На основании этого И. И. Шафрановский пришел к выводу, что геометрические особенности округлых кристаллов свидетельствуют о том, что после растворения, оказывающего доминирующую роль в образовании округлого габитуса кристаллов, происходит кратковременная регенерация, обуславливающая указанный характер их поверхности.

Этот вывод И. И. Шафрановского, основанный на структурно-геометрическом анализе, который был проведен на цифровом материале, полученном при гониометрических замерах округлых кристаллов, был критически рассмотрен О. М. Аншелесом (1954). Последний считал, что теория послойного роста, изложенная в работе Ван-дер-Веена, наиболее убедительна и совершенна. По его мнению, она хорошо подтверждена фактическим материалом в монографии А. Ф. Вильямса. О. М. Аншелес (1954) ссылался на высказывание А. Ф. Вильямса, что для решения вопроса о происхождении округлых форм алмаза совсем недостаточно измерения кристаллов на гониометре; решающим фактором являются скульптурные образования на поверхности кристаллов алмаза. В связи с этим О. М. Аншелес писал в своей работе: «Обладая совершенно исключительным по богатству материалом, Вильямс дает многочисленные прекрасные микрофотографии поверхностей округлых алмазов и с полной убедительностью доказывает невозможность образования такой поверхности путем растворения или растворения и одновременного роста» (стр. 53).

Как уже отмечалось выше, А. Ф. Вильямс для доказательства образования округлых кристаллов алмаза в процессе слоистого роста привел только многочисленные фотографии слоистых граней октаэдра и округлых поверхностей со сноповидной штриховкой. В своем объяснении он игнорировал все остальные скульптуры, наблюдаемые на кривогранных кристаллах, а также и явные признаки процесса растворения алмазов в виде глубоких трещинообразных каналов травления, развивающихся на многих кристаллах.

В свою очередь О. М. Аншелес теоретически развивал ранее высказанные представления о формировании округлых кристаллов алмаза в процессе слоистого роста. Основываясь на атомном строении кристаллов алмаза, он умозрительно воспроизводил округлую их форму путем антискелетного развития граней октаэдра (Аншелес, 1955).

Как это характерно для всех сторонников теории слоистого роста, утверждение О. М. Аншелеса о ее справедливости и сделанное им теоретическое построение округлой формы, исходя из структуры алмаза, основываются главным образом на умозрительных геометрических построениях, стремящихся воспроизвести только саму форму додекаэдроида со штриховкой на гранях, без объяснения всех других скульптурных особенностей алмаза и взаимоотношения зон роста с округлыми поверхностями. В связи с этим некоторые заключения О. М. Аншелеса (например, о невозможности существования кубических граней на кристаллах алмаза, о характере и постоянном проявлении штриховки на округлых гранях додекаэдроида, о близости округлых форм растворения кристаллов формам их механического износа при аллювиальной транспортировке, о невозможности образования острых ребер и четкой штриховки на поверхности растворения), как это будет видно из дальнейшего описания кристаллов алмаза, находятся в противоречии с фактическим материалом.

Большую роль в доказательстве справедливости представлений А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта сыграли работы А. А. Кухаренко (1954, 1955).

В течение многих лет он занимался исследованием уральских алмазов и детально описал их в своей монографии «Алмазы Урала» (1955). А. А. Кухаренко очень тщательно охарактеризовал геометрию округлых кристаллов алмаза, пользуясь гониометрическим методом, разработанным И. И. Шафрановским (1948). Им был выделен новый тип округлых кристаллов — октаэдронд, детально изучены все скульптуры, развивающиеся на плоских и кривогранных поверхностях кристаллов и дано объяснение их происхождения. А. А. Кухаренко обратил внимание на внутреннюю текстуру кристаллов, вскрывающуюся при исследовании узоров люминесценции и двупреломления, и на взаимоотношение кривогранных поверхностей с зонами роста. Совместно с В. М. Титовой им проведены детальные экспериментальные работы по искусственному травлению кристаллов алмаза, позволившие проследить эволюцию преобразования плоскогранных форм и показать устойчивость округлых додекаэдрических форм в процессе коррозии (Кухаренко, Титова, 1957). А. А. Кухаренко (1954) проанализировал все доводы, приводившиеся О. М. Аншелесом (1954) в защиту теории роста и показал несостоятельность его критики гипотезы А. Е. Ферсмана, В. Гольдшмидта и И. И. Шафрановского. В результате всех своих исследований А. А. Кухаренко пришел к выводу, что подавляющее большинство кривогранных кристаллов алмаза образуется в процессе частичного растворения плоскогранных кристаллов и только определенный тип их (комбинационные многогранники типа октаэдрондов) возникает в условиях медленного роста. Кроме этого, им были выделены формы коррозии и регенерации. К последним относились додекаэдронды с черепитчатой скульптурой граней, особенно интенсивной близ ребер и вершин осей L_3 .

В последние десятилетия за рубежом, где долгое время господствовала точка зрения А. Ф. Вильямса и других предшествующих ему исследователей, объяснявших образование округлых форм алмаза процессом слоистого роста, было опубликовано много статей, в которых приводятся результаты детальных исследований различных скульптур на плоскогранных и кривогранных поверхностях кристаллов алмаза. На основании их изучения авторами сделаны выводы, аналогичные представлениям А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта, о влиянии процесса растворения на морфологию алмазов и преобразовании в результате этого их плоскогранных форм в округлые. Этот вывод они подтверждают многочисленными экспериментами по воспроизведению наблюдаемых на природных кристаллах алмаза скульптур путем искусственного травления алмазов в различных средах и условиях, а также рентгенографическим изучением связи внутренних дефектов с аксессуарными фигурами на гранях, исследованием внутренней текстуры кристаллов и взаимоотношения ее с их кривогранными поверхностями (Tolansky, 1959; Pandeya, Tolansky, 1961; Frank, Lang, 1959; Varma, 1967; Frank, Puttick, 1958; Mitchell, 1961; Patel, Agarwal, 1965, 1966a, 1966b; Wilks, 1961; Lang, 1964; Seal, 1965 и др.).

Несмотря на вполне очевидную обоснованность вывода об образовании округлых форм кристаллов алмаза в процессе растворения большим фактическим и экспериментальным материалом, некоторые исследователи продолжают отстаивать точку зрения О. М. Аншелеса, А. Ф. Вильямса, Вандер-Веена и других ученых, считавших их формами роста. Так, например, М. А. Гневушев и З. В. Бартошинский во всех своих работах описывают формы якутских алмазов, основываясь на представлениях О. М. Аншелеса об антискелетном развитии округлых кристаллов. Все скульптуры, кроме тех, которые возникают в процессе коррозии, они относят к образованиям роста. Трецинообразные каналы травления они считают формами невыясненного происхождения.

Разногласия четко выявились после выхода из печати работы «Морфология алмаза» (Орлов, 1963), в которой доказывалась справедливость теории растворения. В дискуссии, проведенной по поводу этой работы, одни исследователи (Гневушев и др., 1964; Гневушев, Бартошинский, 1966) выступили с резкой критикой теории растворения, другие (Войцеховский, Доливо-Добровольская, Мокиевский, 1966), — детально рассмотрев вопрос о генетической интерпретации округлых форм кристаллов, высказали категорическое утверждение, что точка зрения А. Е. Ферсмана, В. Гольдшмидта, И. И. Шафрановского и А. А. Кухаренко на происхождение округлых кристаллов алмаза является правильной.

Разногласия имеются не только в вопросе о происхождении округлых форм алмазов. Существуют противоречия в интерпретации процесса коррозии, вызывающего преобразование октаэдров алмазов в тригонтриоктаэдрические формы со штриховкой и треугольными фигурами травления, ориентированными иначе, чем это наблюдается в обычных случаях. Все формы и скульптуры, возникающие в результате коррозии алмазов, М. А. Гневушев (1956, 1957) и З. В. Бартошинский (1965) объясняют естественным проявлением на алмазах двух совершенно разных по своей природе эпигенетических процессов. Некоторые геологи при объяснении генезиса алмазов пишут о многостадийном процессе их кристаллизации. Данные, имеющиеся по этому вопросу, спорны и требуют обсуждения.

Исходя из всех имеющихся на сегодняшний день литературных данных и материалов, полученных нами в результате исследования алмазов, можно сделать определенный вывод, что формами роста кристаллов алмаза являются плоскогранные многогранники. После своего образования в результате изменения условий подавляющее большинство из них подвергается в различной степени растворению и в значительно меньшем количестве, уже в более позднюю стадию, — коррозии. Эти два эпигенетических процесса по-разному влияют на изменение морфологии кристаллов алмаза.

ФОРМЫ РОСТА РАЗЛИЧНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

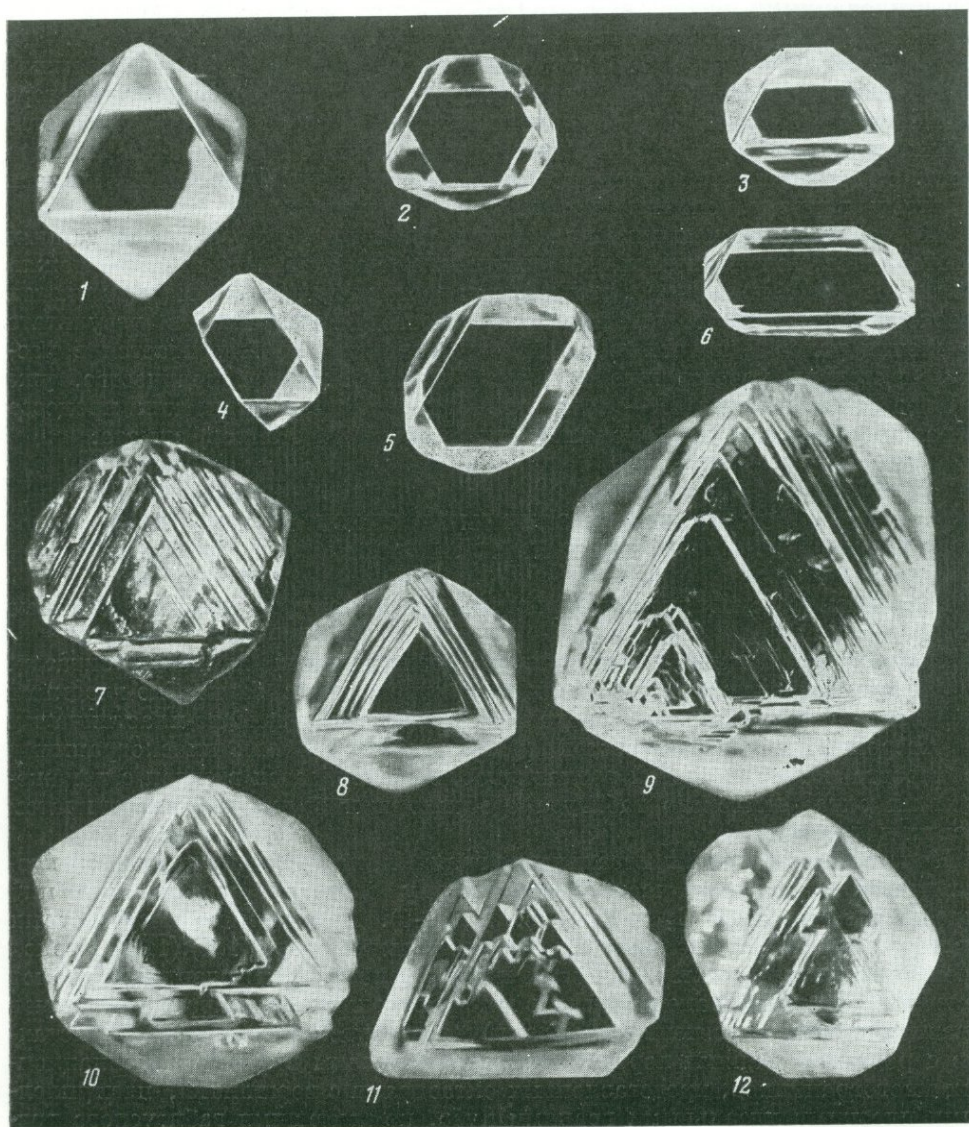
Различным разновидностям кристаллов алмаза присущи определенные формы роста.

Формой роста кристаллов первой разновидности является октаэдр. Среди них встречаются октаэдрические кристаллы с зеркально-гладкими ровными гранями и острыми ребрами, а также со ступенчато-пластинчатым характером развития плоскостей $\{111\}$. Внешний облик плоскогранных форм роста кристаллов этой разновидности разнообразен в связи с искажением их октаэдрического габитуса особенно при ступенчато-пластинчатом развитии граней.

Кристаллы с ровными идеальными гранями наряду с правильным изометричным октаэдром часто имеют форму октаэдра, удлиненного или уплощенного по осям L_3 и L_2 (рис. 24, 1—6). При этом на месте острых вершин, как правило, появляются дополнительные ребра $(111):(\bar{1}\bar{1}1)$, в связи с чем конфигурация октаэдрических граней усложняется: очертания граней приобретают форму трапециевидных четырехугольников, параллелограммов (правильных или с усеченными углами) и шестиугольников. Среди кристаллов с ровными гранями изредка находятся образцы в форме комбинационных многогранников, представленных октаэдрами с вершинами, притупленными плоскими идеальными гранями куба, не имеющими габитусного раз-

вития. Иногда на октаэдрических кристаллах вместо вершин развиты четырехугольные пирамидальные углубления (отрицательные вершинники). В некоторых случаях встречаются плоскогранные кристаллы тетраэдрического габитуса (рис. 25, 1). Однако у таких кристаллов всегда имеются все восемь граней $\{111\}$, и, очевидно, они образуются в результате определенного искажения октаэдрического многогранника.

Очень часто кристаллы первой разновидности представлены октаэдрами со ступенчато-пластинчатым и блоковым развитием граней (рис. 24, 7—10; 25, 3; 26, 1—9). На гранях $\{111\}$ этих кристаллов наблюдаются слош-пластины треугольной формы, которые нарастают один на другой, последовательно уменьшаясь в размере. В связи с этим октаэдрические грани имеют ясно выраженное ступенчатое строение, а на месте ребер возникают желобчатые комбинационные поверхности. Пачки пластин или отдельные толстые пласт-



тины-блоки развиваются либо в центре граней октаэдра, либо смещаясь к какому-нибудь ребру или вершине кристалла. Иногда на гранях происходит полицентрическое развитие пачек пластин (рис. 24, 11—12). Обычно встречаются кристаллы, на которых одни грани $\{111\}$ совершенно ровные, а другие имеют пластинчато-ступенчатое или блоковое строение. В случае развития на всех гранях октаэдра отдельных блоков образуются формы, похожие на проросшие по закону Мооса-Розе (рис. 11) тетраэдры с сильно усеченными вершинами (рис. 25, 2; 26, 10). Иногда находятся кристаллы, у которых все грани $\{111\}$ имеют равномерное пластинчатое развитие (рис. 25, 3). При резко выраженном антискелетном характере развития граней $\{111\}$ у таких кристаллов образуются удлиненные вершины тетраэдрического облика, в связи с чем возникают формы, очень похожие на прорастание двух тетраэдров с острыми вершинами. Зарисовки таких кристаллов

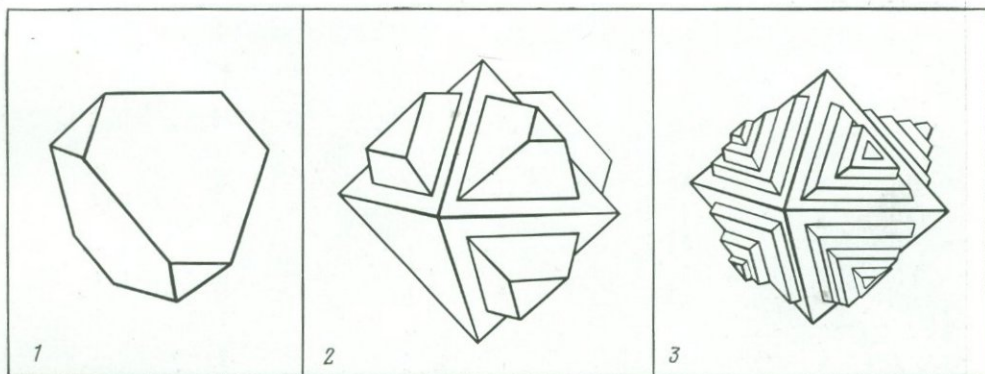


Рис. 25. Псевдотетраэдрические кристаллы алмаза

1 — тетраэдрического габитуса кристалл, образовавшийся в результате неравномерного развития граней октаэдра; 2 — «тетраэдрические блоки» на гранях $\{111\}$; 3 — ступенчато-пластинчатое антискелетное развитие граней $\{111\}$, обуславливающее возникновение форм, напоминающих прорастание двух тетраэдров по закону Мооса — Розе

приводились в работах ряда исследователей (Fersman, Goldschmidt, 1914; Rose, Sadebeck, 1876 и др.) и использовались для доказательства того, что кристаллы алмаза относятся к гемидрическому классу кубической сингонии.

Если на гранях $\{111\}$ развиваются тонкие слой-пластины и края их плотно смыкаются друг с другом, то в этом случае возникают микрожелобчатые комбинационные поверхности со штриховкой, параллельной ребрам октаэдра. По своему положению отдельные участки неровных комбинационных поверхностей соответствуют серии различных тригон-триоктаэдров, а в некоторых частных случаях отвечают граням ромбододекаэдра (рис. 26, 11—12). Иногда образуются ромбододекаэдрического облика кристаллы с различными по размеру площадками $\{111\}$ на месте вершин осей L_3 (рис. 27,

←

Рис. 24. Формы роста кристаллов алмаза первой разновидности

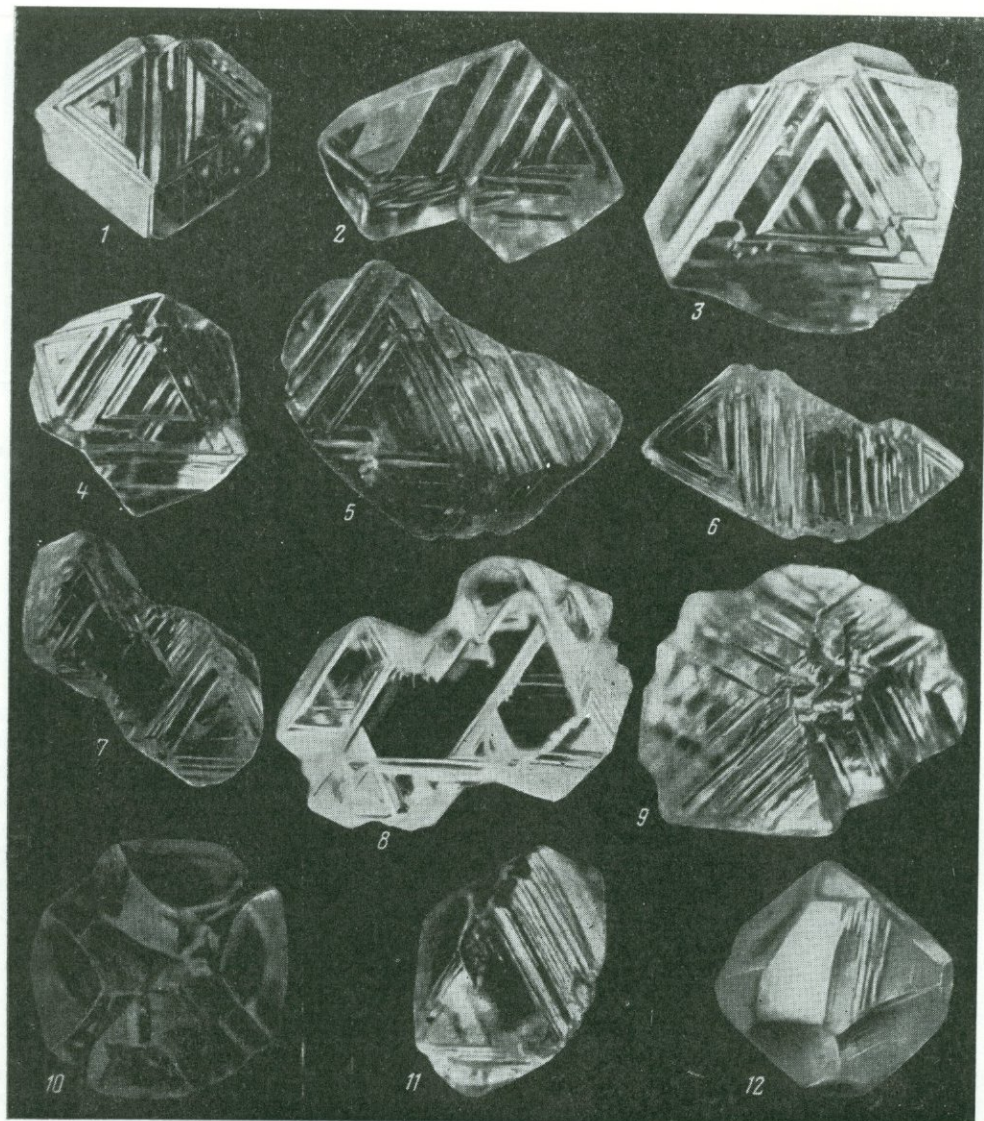
1—6 — гладкогранные октаэдры; 7—10 — октаэдрические кристаллы со ступенчато-пластинчатым характером развития граней; 11—12 — октаэдрические кристаллы с полицентрическим характером развития граней

1—6). Обычно возникают псевдоромбододекаэдрические кристаллы удлиненного или уплощенного габитуса и кристаллы неправильной формы.

Изменение облика октаэдрических кристаллов со ступенчато-пластинчатым развитием граней $\{111\}$ происходит также в связи с тем, что на некоторых из них вместо острых вершин L_4 образуются неровные поверхности

Рис. 26. Искажение облика октаэдрических кристаллов алмаза в связи со ступенчато-пластинчатым и блоковым характером развития граней $\{111\}$

1—9 — неправильные формы, возникшие в связи со ступенчато-пластинчатым и полицентрическим развитием граней $\{111\}$; 10 — «двойник тетраэдров» по закону Мооса — Розе, образовавшийся в результате развития выступающих блоков на гранях октаэдра. 11 — образование сложной комбинационной поверхности вместо ребра октаэдра; 12 — кристалл комбинационной формы с гранями октаэдра, куба, ромбододекаэдра и тригон-триоктаэдра

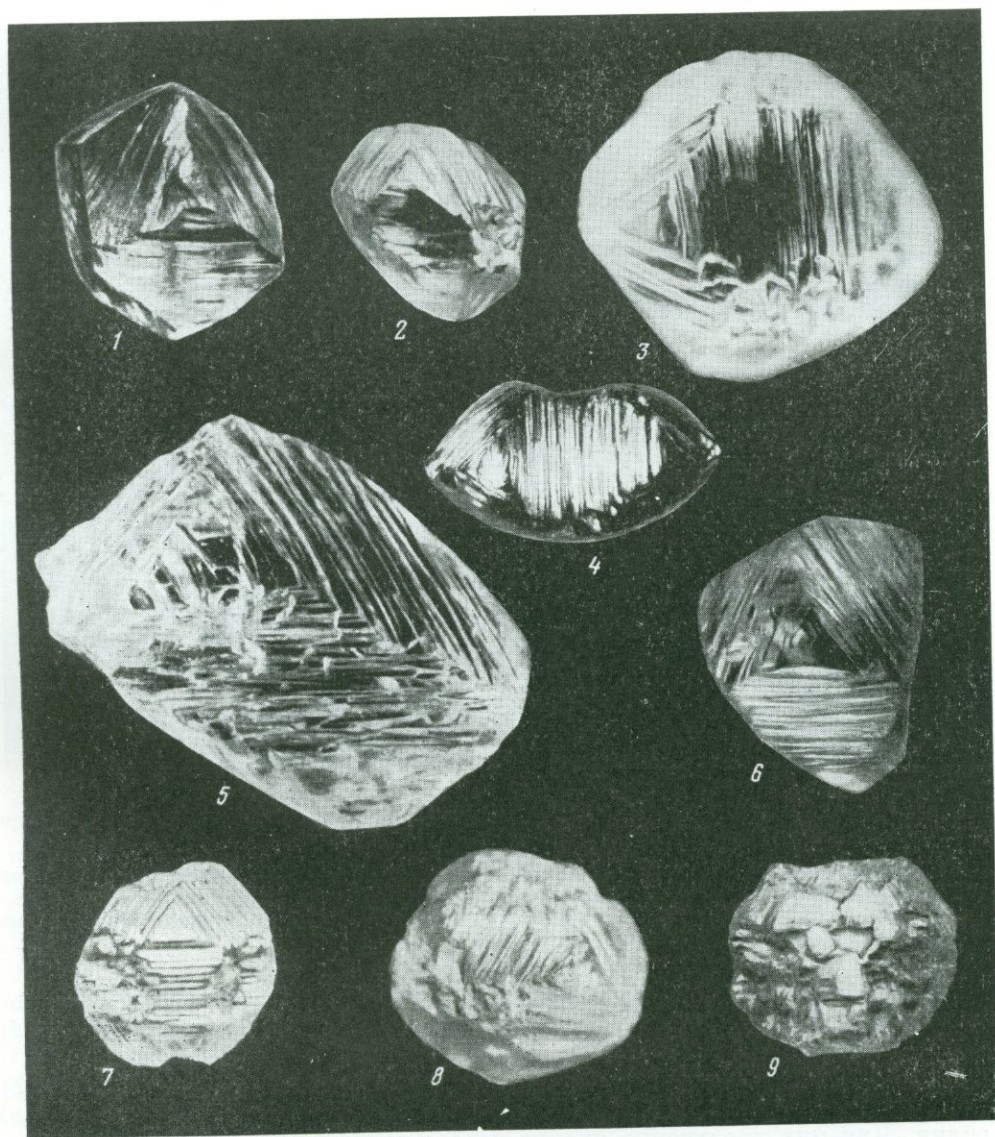


(рис. 27, 7—9). При широком их развитии октаэдрические кристаллы приобретают сложную комбинационную форму.

В некоторых частных случаях возникают более или менее правильного кубического облика кристаллы, образованные как бы в результате параллельного срастания многочисленных октаэдрических кристалликов (см. рис. 1, 7).

Как видно из приведенного материала, все описанные выше разнообразные формы кристаллов алмаза первой разновидности возникают в резуль-

Рис. 27. Преобразование октаэдрических кристаллов в псевдоромбододекаэдрические (1—2) и комбинационной формы (3—9) многогранники с неправильными поверхностями, притупляющими вершины осей L_4 , в результате антискелетного ступенчато-пластинчатого развития граней (111)



тате искажения октаэдрических кристаллов в связи с антискелетным характером развития их граней. Идеальные грани роста у всех этих кристаллов — плоскости $\{111\}$; другие поверхности являются комбинационными и образованы краями и вершинами отдельных треугольных пластин, развивающихся на гранях октаэдра.

По своей кристаллографической природе эти комбинационные поверхности не являются идеальными плоскими гранями тригон-триоктаэдра, ромбододекаэдра или куба.

Среди кристаллов алмаза первой разновидности нередко встречаются двойники срастания по шпинелевому закону (рис. 28 и 29). Некоторые из них имеют настолько типичную форму, что получили специальное название и выделяются в определенные промышленные сорта. Это, например, так называемые «маклес» (macles) — уплощенные двойники треугольной формы

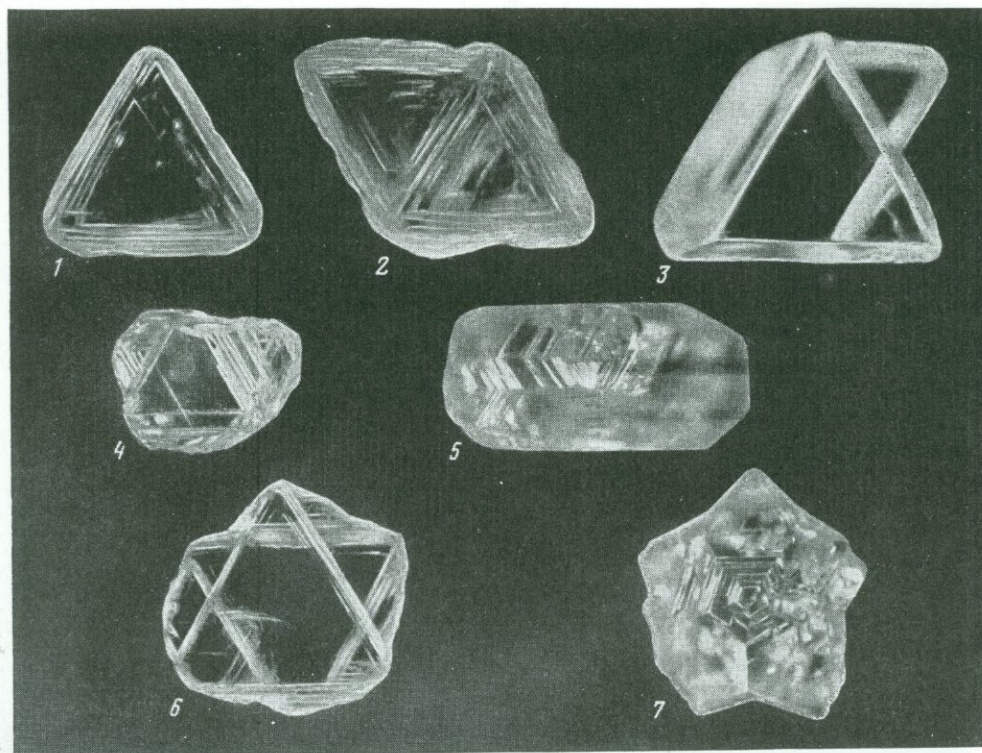


Рис. 28. Двойники срастания по шпинелевому закону кристаллов алмаза первой разновидности

1 — уплощенный двойник треугольной формы («маклес»); 2 — уплощенный двойник ромбической формы; 3—4 — двойники типа шестилучевых звездочек (см. рис. 29, 5) с неполным числом «лучей»; 5 — вид двойника сбоку; 6 — двойник в виде шестилучевой звездочки; 7 — циклический двойник октаэдров в виде пятилучевой звездочки

(рис. 28, 1; 29, 1), часто находящиеся среди кристаллов алмаза. Обычны для кристаллов алмаза «клиновидные двойниковые вросстки» (рис. 29, 4). Интересны циклические двойниковые срастания, состоящие из трех и пяти индивидуумов, последовательно срастающихся друг с другом (рис. 28, 7).

Иногда встречаются двойники срастания, имеющие развитие тетраэдрический облик. Для них характерно крайне неравномерное развитие составляющих

их индивидуумов (рис. 29, б). Детальное описание двойников этого вида было сделано И. И. Шафрановским и др. (1966).

Формой роста кристаллов второй разновидности является куб. Плоскогранные кристаллы этой разновидности находятся только в форме кубических многогранников. Среди них встречаются кристаллы с ровными, а также вогнутыми, отрицательными гранями, как на скелетных формах (см. рис. 2, 1 и 2). По характеру своего строения они отличаются от кубических кристаллов первой разновидности (см. рис. 1, 7). Гладкие, ровные кубические грани кристаллов алмаза второй разновидности развиваются, очевидно, не как комбинационные поверхности, а как идеальные плоскости (100). Кубы с острыми ребрами, т. е. совершенно не измененные растворением формы роста кристаллов этой разновидности, нами не находились. Всегда ребра на этих кристаллах были в той или иной степени замещены кривоугонными

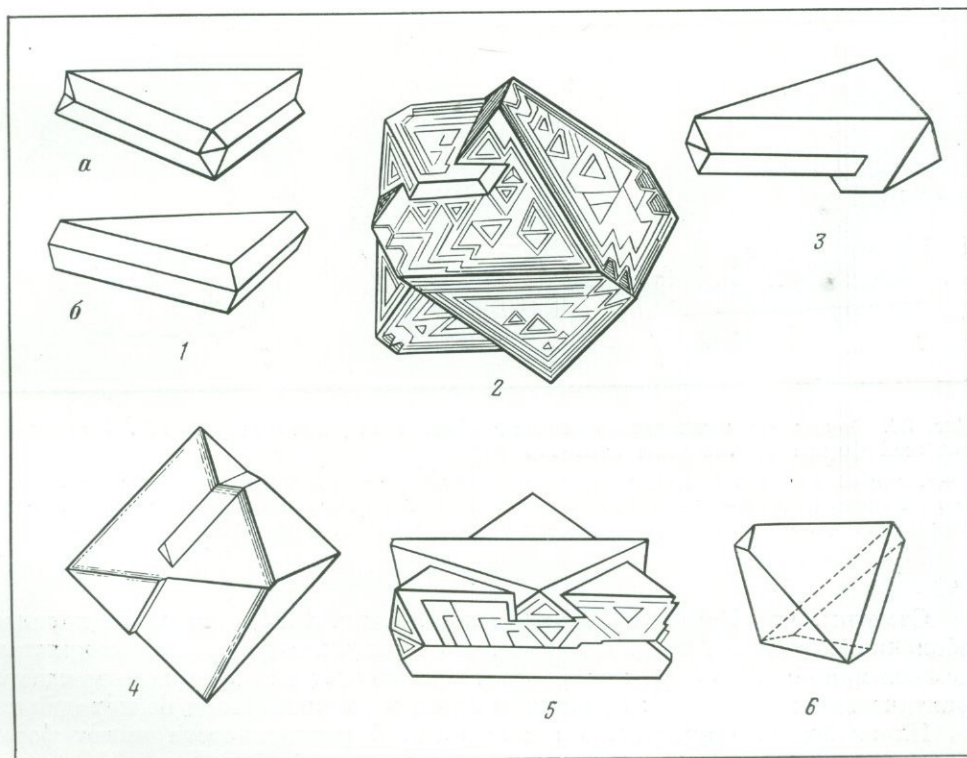


Рис. 29. Двойники кристаллов алмаза первой разновидности

1 — уплощенные двойники треугольной формы («macles»): а — с входящими, б — с острыми углами, образовавшимися в связи с развитием дополнительных ребер $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ на вершинах; 2 — двойник двух изометричных октаэдров; 3 — двойник двух неравномерно развитых уплощенных октаэдров; 4 — «клиновидный» двойниковый восток; 5 — двойник в виде шестилучевой звездочки; 6 — двойник тетраэдрического габитуса

поверхностями растворения, а на плоскостях $\{100\}$ наблюдались четырехугольные углубления — фигуры травления.

Формой роста кристаллов, относимых к третьей разновидности, также является куб, но иногда они представлены комбинационными формами октаэдра, ромбододекаэдра и куба. В этих случаях габитусное развитие, как правило, имеют грани куба. Среди кристаллов этой разновидности часто

встречаются двойники прорастания по шпинелевому закону, что нехарактерно для кристаллов других разновидностей.

Плоскогранные кристаллы алмазов четвертой разновидности имеют разнообразную форму, так как внешние зоны — оболочки, составляющие основную отличительную особенность этих кристаллов, образуются вокруг различных кристаллов алмаза первой разновидности. Оболочка развивается равномерно со всех сторон кристалла. В самом начале развития, когда оболочка тонкая, алмаз сохраняет форму того кристалла, на котором она стала образовываться (рис. 30, 1). Затем форма кристалла изменяется. По мере роста (утолщения) оболочки развиваются поверхности $\{110\}$ и $\{100\}$, которые постепенно вытесняют грани $\{111\}$. При достаточно широком развитии оболочки кристалл приобретает комбинационную форму октаэдра, ромбододекаэдра и куба (рис. 30, 2—3), а в конечном результате превращается в куб.

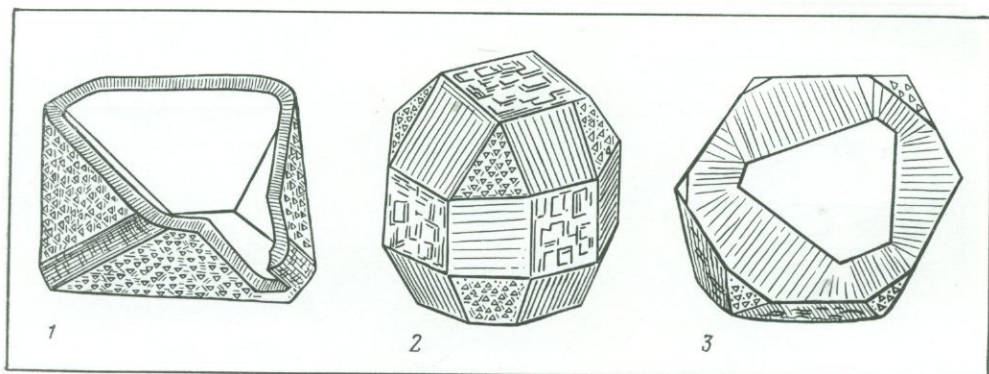


Рис. 30. Формы роста кристаллов алмаза с оболочками (разновидность IV). Зависимость, внешней формы от толщины оболочки

1 — тонкая оболочка вокруг острореберного октаэдра; габитус не изменен, появились узкие грани $\{110\}$ приглушающие ребра; 2 — 3 — толстая оболочка вокруг октаэдрического кристалла; кристалл приобрел комбинационную форму, равномерно развиты поверхности $\{111\}$, $\{110\}$ и $\{100\}$

Отметим, что Камия и Ланг (Kamija, Lang, 1964), описывая характер оболочки, высказали предположение, что в результате ее развития кристалл должен приобретать форму сферолита. Однако этот вывод не подтверждается фактическим материалом: сферолиты среди этих кристаллов не находились.

Плоскогранные кристаллы алмазов пятой разновидности имеют форму октаэдров с ровной или ступенчато-пластинчатой поверхностью граней, т. е. они не отличаются формой роста от кристаллов первой разновидности. У них ясно проявлена тенденция к образованию сростков нескольких кристаллов.

Остальные разновидности (баллас, борт и карбонадо) представляют собой поликристаллические образования, которые здесь не рассматриваются, так как морфология их подробно описана в главе I.

→

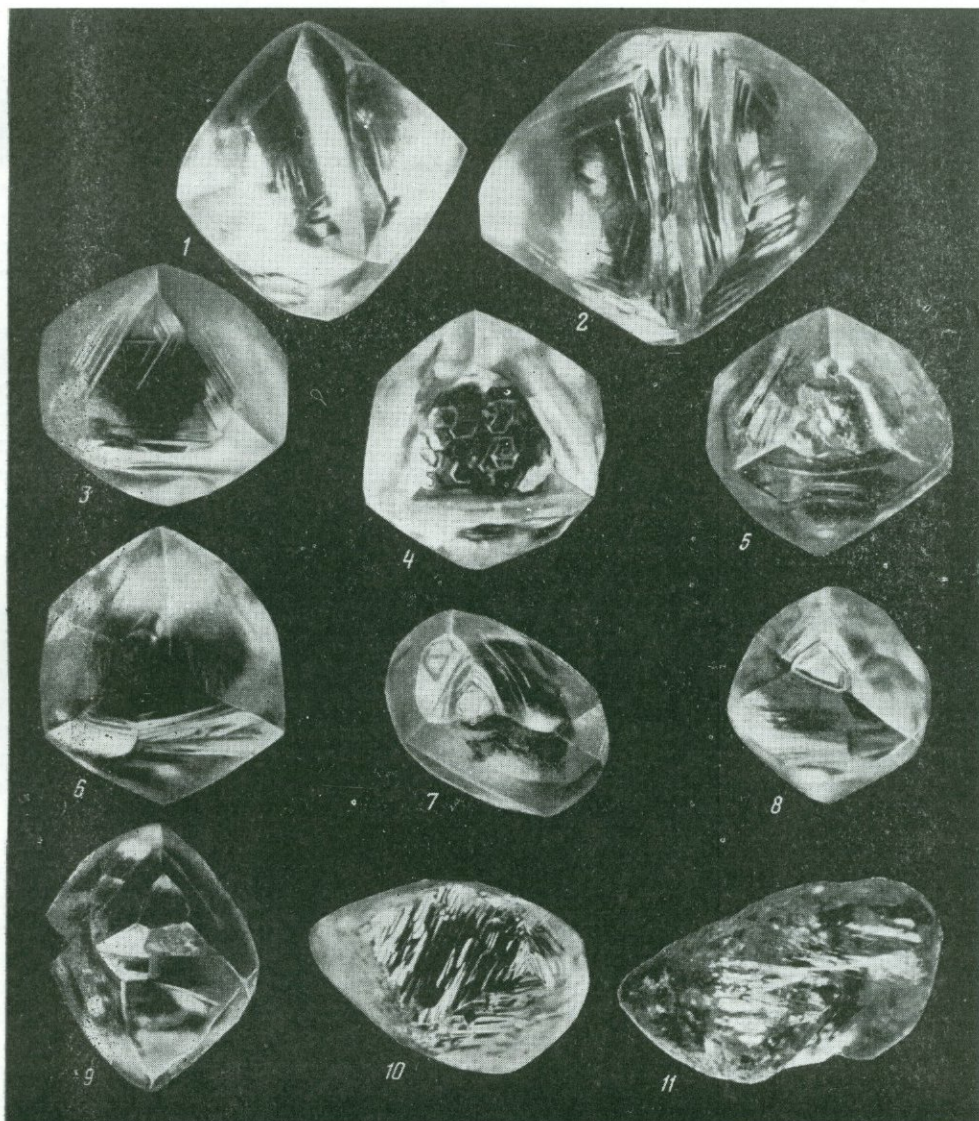
Рис. 31. Изменение плоскогранных форм роста под воздействием растворения. Комбинационные плоскогранно-кривогранные кристаллы (1—11), сохранившие габитус форм роста. В различной степени развитые кривогранные поверхности растворения замещают ребра октаэдра

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОСКОГРАННЫХ ФОРМ РОСТА В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРЕНИЯ

На некотором этапе формирования алмазоносных пород алмазы оказываются в условиях растворения. Это приводит к изменению их плоскогранных форм роста: на поверхности их граней развиваются разнообразные скульптуры, глубокие каналы травления, плоскогранные кристаллы преобразуются в кривогранные.

Изменение плоскогранных кристаллов и образование кривогранных форм

Описанные выше плоскогранные формы роста претерпевают в разной степени изменение, если они подвергаются воздействию процесса растворения. При растворении на кристаллах образуются кривогранные поверх-



ности, которые начинают развиваться обычно от вершин по ребрам кристалла.

При незначительном растворении первоначальный габитус и характер строения граней формы роста сохраняются полностью, но по мере развития поверхностей растворения плоскогранные кристаллы преобразуются в кривогранные формы округлого габитуса. Если сохранены в той или иной степени первоначальные грани форм роста, а также развиты кривогранные поверхности округлых форм, то кристаллы имеют сложную комбинационную форму кривогранных и плоскогранных многогранников. Такие формы можно назвать переходными от плоскогранных форм роста к устойчивой равновесной округлой форме растворения.

На рис. 31 приведены фотоснимки некоторых типичных комбинационных кристаллов этого вида. Естественно, что характер переходных форм зависит от габитуса исходных многогранников роста, равномерности и степени их растворения.

Если растворяются кубические кристаллы, то образуется ряд переходных форм от плоскогранного куба к кривогранному кубоиду (см. рис. 2, 3—5), переходящему затем в додекаэдр — устойчивую форму растворения алмаза. При растворении острореберного гладкогранного октаэдра округлые поверхности, замещающие его ребра имеют большую кривизну, близкую к двугранному пространственному углу между двумя смежными гранями (111). Когда кривогранные поверхности растворения развиты значительно, то такие кристаллы представляют собой по существу октаэдр с вершинниками $\{111\}$, притупленными небольшими площадками плоских граней (рис. 31)

Если на исходной форме роста вместо острых ребер развиты комбинационные поверхности, соответствующие граням тригон-триоктаэдров и ромбододекаэдра, то поверхности растворения, развивающиеся на их месте, имеют различную кривизну. В связи с этим комбинационные плоскогранно-кривогранные кристаллы не всегда имеют правильную форму, соответствующую комбинации октаэдра и кривогранного октаэдроида. Их форма еще более усложняется в том случае, если на гранях октаэдра были развиты тетраэдрического облика блоки или если подвергнутые растворению кристаллы имели сложную форму неопределенного габитуса из-за неравномерного антискелетного развития их граней.

Нередко растворение кристаллов происходит неравномерно, в связи с чем одни грани $\{111\}$ могут быть полностью уничтожены, а другие в разной степени сохранены. Эти кристаллы представляют собой своеобразные комбинационные формы, у которых, с одной стороны, сохранен облик первоначального плоскогранного кристалла, а с другой — развита кривогранная форма растворения. Так как на этих образцах плоскогранные и кривогранные формы представлены не полным числом граней, они могут быть названы комбинационными псевдогемиморфными кристаллами.

Описание характера таких форм сделано в работах А. А. Кухаренко (1955) и Ю. Л. Орлова (1959). Взаимоотношение плоскогранных и кривогранных поверхностей на этих кристаллах свидетельствует о том, что округлые формы возникают при растворении плоскогранных кристаллов. На рис. 32 показаны примеры кристаллов, на которых растворение проявилось на одном каком-нибудь ребре, на вершине, небольшом участке грани или же, наоборот, почти со всех сторон кристалла таким образом, что от первоначальной плоскогранной формы сохранена лишь небольшая ее часть.

При всестороннем растворении кристалла плоские грани постепенно редуцируют до полного исчезновения, что приводит к образованию кривогранной округлой формы. Кривогранные кристаллы алмаза разнообразны по свое-

му габитусу. При описании их приходится применять специальные термины, которые используются только в литературе об алмазах. В монографиях А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта (1911), Дж. Сэттона (1928), А. Ф. Вильямса (1932), М. Бауэра (1932) и других ранних работах приводятся разные названия форм кривогранных кристаллов алмаза. Так, например, долгое время округлые кристаллы алмаза назывались алмазами «бразильского» типа и сопоставлялись с плоскогранными кристаллами, которые относились к «индийскому» типу.

Как сейчас установлено, в каждом из известных месторождений мира встречаются алмазы самой разнообразной формы, поэтому выделение морфологических типов по географическому нахождению не может быть строго обосновано. Кроме того, разумеется, эти названия не могут считаться кристаллографическими, так как они не отражают геометрической сущности внешней формы кристалла.

Для обозначения формы кривогранных кристаллов используются кристаллографические термины.

По сходству кривогранных кристаллов алмаза с формами плоскогранных кристаллов среди них сейчас принято выделять следующие формы: додекаэдр, октаэдр, кубоид и тетраэдр (рис. 33). Охарактеризуем эти формы.

Д о д е к а э д р о и д. Додекаэдром называются кривогранные кристаллы алмаза, имеющие облик, близкий к ромбододекаэдру. От последнего додекаэдр отличается тем, что он имеет выпуклые кривые грани, преломленные по короткой диагонали. Грани додекаэдра преломляются по ребрам, которые по предложению А. А. Кухаренко (1955) принято называть гранными швами. И. И. Шафрановским (1948) был разработан метод измерения округлых форм кристаллов алмаза на двукружном гониометре¹. Для получения геометрической характеристики формы измеряются сферические координаты вершин световых треугольников, представляющих собой сложный сигнал, получаемый от преломленных по гранным швам искривленных ромбических граней округлых кристаллов (рис. 33, 1). С помощью этих координат можно численно выразить кривизну округлых поверхностей и с известной степенью точности приписать им символы.

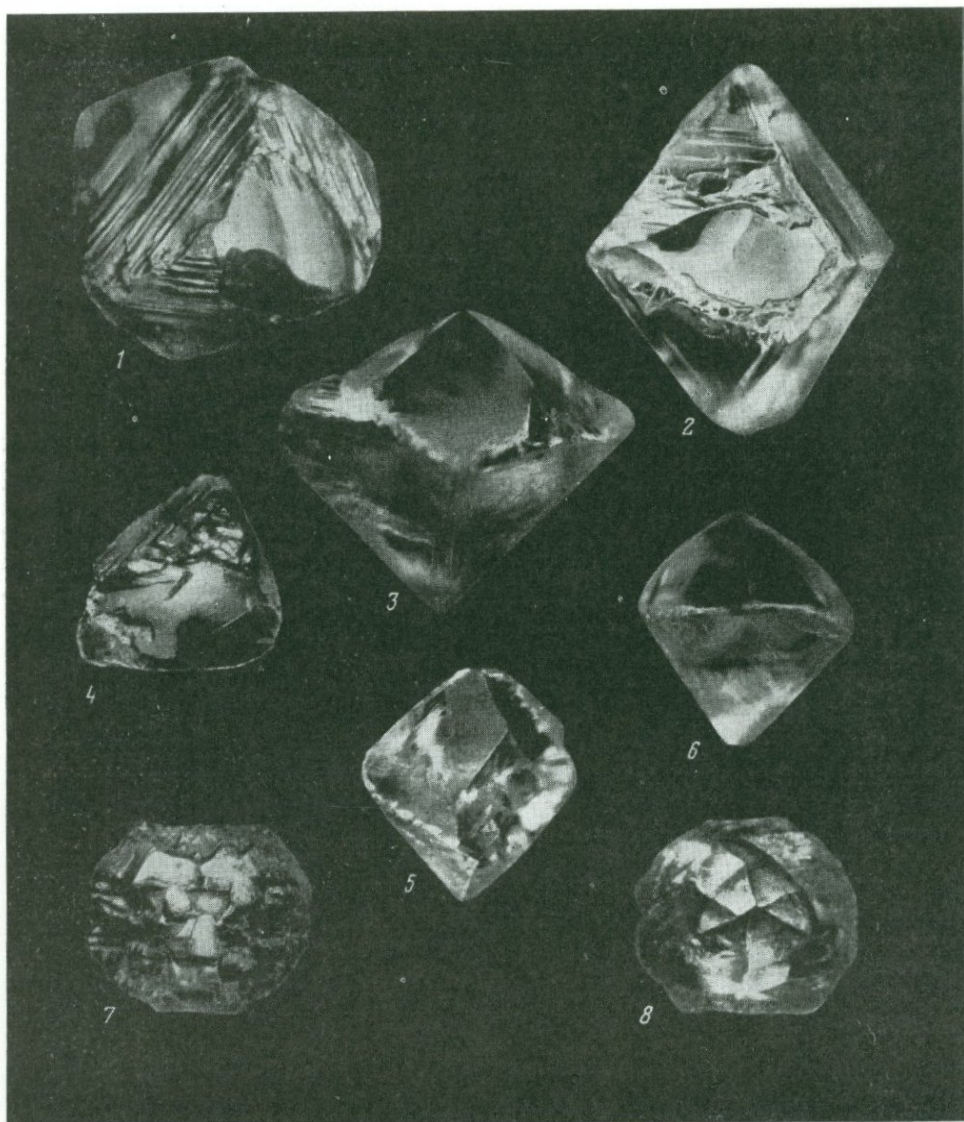
Путем измерения на двукружном гониометре большого количества кристаллов алмаза, относящихся к додекаэдрам, И. И. Шафрановский (1948) и А. А. Кухаренко (1954, 1955) установили, что кривизна этих граней колеблется в определенных узких пределах, т. е. они являются устойчивыми формами, обладающими определенной геометрией. По их данным средние значения сферических координат световых треугольников равны следующим цифрам: $\varphi_{AB} = 38^{\circ}09'$, $\rho_{AB} = 72^{\circ}26'$, $\varphi_C = 25^{\circ}26'$ и $\varphi_D = 37^{\circ}57'$. Исходя из этих координат, вычислены средние угловые величины элементов световых треугольников, характеризующие кривизну граней в направлении короткой и длинной диагоналей, а также угол преломления граней по гранному шву: $AB = 36^{\circ}07'$, $D'C' = 13^{\circ}15'$, $D'D'' = 13^{\circ}15'$ и $C'C'' = 39^{\circ}37'$. Из этих цифр видно, что у додекаэдра кривизна граней по короткой диагонали почти равна их изгибу по длинной диагонали, т. е. $AB \cong C'C''$.

Согласно замерам и статистическим подсчетам, сферические координаты вершин световых треугольников А и В наиболее часто соответствуют или близки следующим формам: {231}, {341}, {452}, {563} и {793}. Координаты

¹ Позднее было установлено, что для измерения округлых форм растворения рациональнее использовать фотогониометрию (Моклевский, Шафрановский, 1955; Митрофанова, 1956).}

вершины C чаще всего соответствуют тетрагексаэдру $\{120\}$. А. А. Кухаренко (1955) предложил называть округлые кристаллы, обладающие такой геометрией, додекаэдроидами «уральского» типа, так как эти формы характерны для уральских алмазов (рис. 34, 1—2).

Наряду с кривогранными формами этого типа встречаются кристаллы додекаэдрического облика с иной кривизной граней, чем у додекаэдроидов уральского типа. У этих кристаллов некоторые грани могут быть почти плоские, близкие к $\{110\}$ или же иметь различную кривизну и сложное строение поверхности (рис. 34, 3—4). Такие кристаллы встречаются среди алмазов из всех месторождений и очень характерны, например, для алмазов из трубок «Мир» и «Айхал» (Якутия). Образование этого типа додекаэдрических кристаллов можно объяснить следующим образом. Легко представить, что если кристаллы, имеющие псевдоромбододекаэдрическую форму, образован-



ную в результате антискелетного ступенчато-пластинчатого развития октаэдрических граней, подвергнутся слабому растворению, что приведет к округлению ребер отдельных пластин и образованию гранных швов, то они, сохранив облик первоначальной формы, будут иметь такую же систему ребер, какая наблюдается на додекаэдроидах и других округлых кристаллах алмаза. По сходству своей формы с ромбододекаэдром и системе ребер они могут быть названы додекаэдроидами, но, естественно, что кривизна их граней не будет соответствовать устойчивой форме растворения, каковой является додекаэдр уральского типа. Нередко на гранях этих кристаллов сохраняется желобчатость, отражающая первоначальное ступенчато-пластинчатое строение комбинационных поверхностей. Габитус и кривизна граней у кристаллов этого типа обусловлены в большей степени процессом роста, а не растворения.

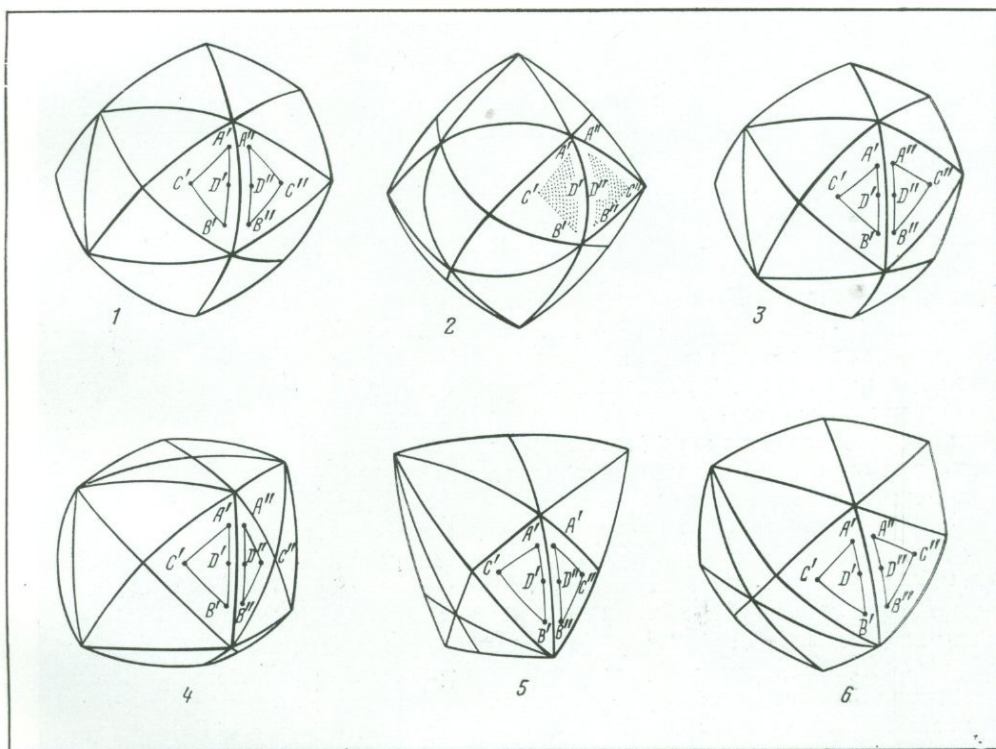


Рис. 33. Схематическое изображение кривогранных (округлых) кристаллов алмаза, имеющих габитус известных плоскогранных форм

1 — додекаэдрон; 2 — октаэдрон; 3—4 — кубоиды; 5—6 — тетраэдронды. Буквами обозначены замеряемые на гониометре точки световых сигналов

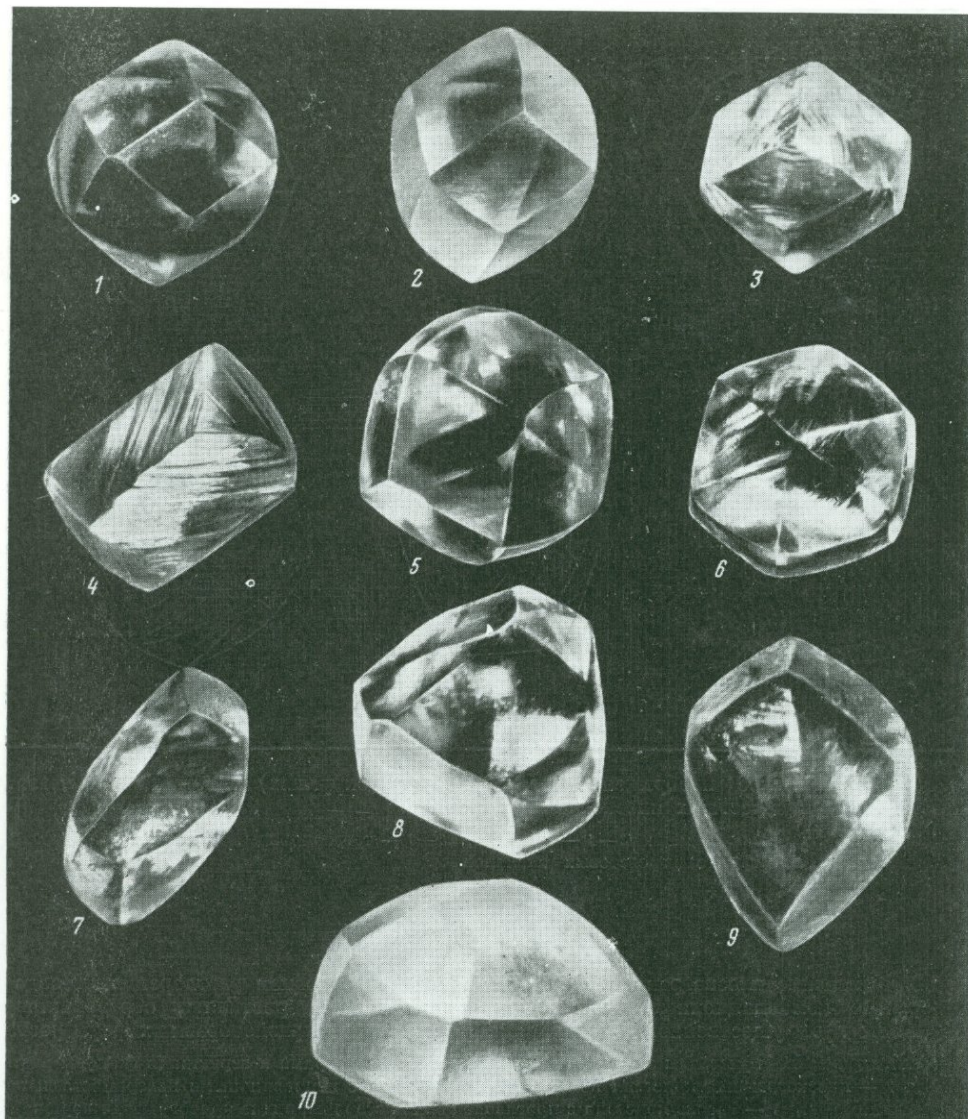
←
Рис. 32. Изменение плоскогранных форм роста под воздействием растворения. Псевдогемиморфные комбинационные плоскогранно-кривогранные кристаллы, образованные в результате преимущественного одностороннего растворения разнообразных форм роста

1—6 — октаэдрические кристаллы с единичными, растворенными ребрами и вершинами (конусы растворения); 7 — плоскогранный кристалл комбинационной формы с неправильными поверхностями на месте вершин осей L_4 ; 8 — тот же кристалл с противоположной стороны; видна кривогранная вершина додекаэдроида (конус растворения на выходе оси L_3)

Некоторые исследователи (Бартошинский, 1962; Нардов, 1958) отмечали, что при гониометрическом измерении додекаэдрических кристаллов, отобранных ими из алмазов трубки «Мир», были получены цифры, согласно которым геометрия исследованных ими алмазов отличалась от додекаэдров уральского типа, охарактеризованных И. И. Шафрановским и А. А. Кухаренко. Очевидно, это расхождение объясняется тем, что отобранные для

Рис. 34. Кривогранные кристаллы алмаза

1—2 — изометричные додекаэдровиды «уральского» типа — устойчивые формы растворения; 3—4 — додекаэдровиды, сохранившие габитус исходной псевдоморфододекаэдрической формы роста; 5—10 — различные виды искажения (деформации) габитуса додекаэдровидов

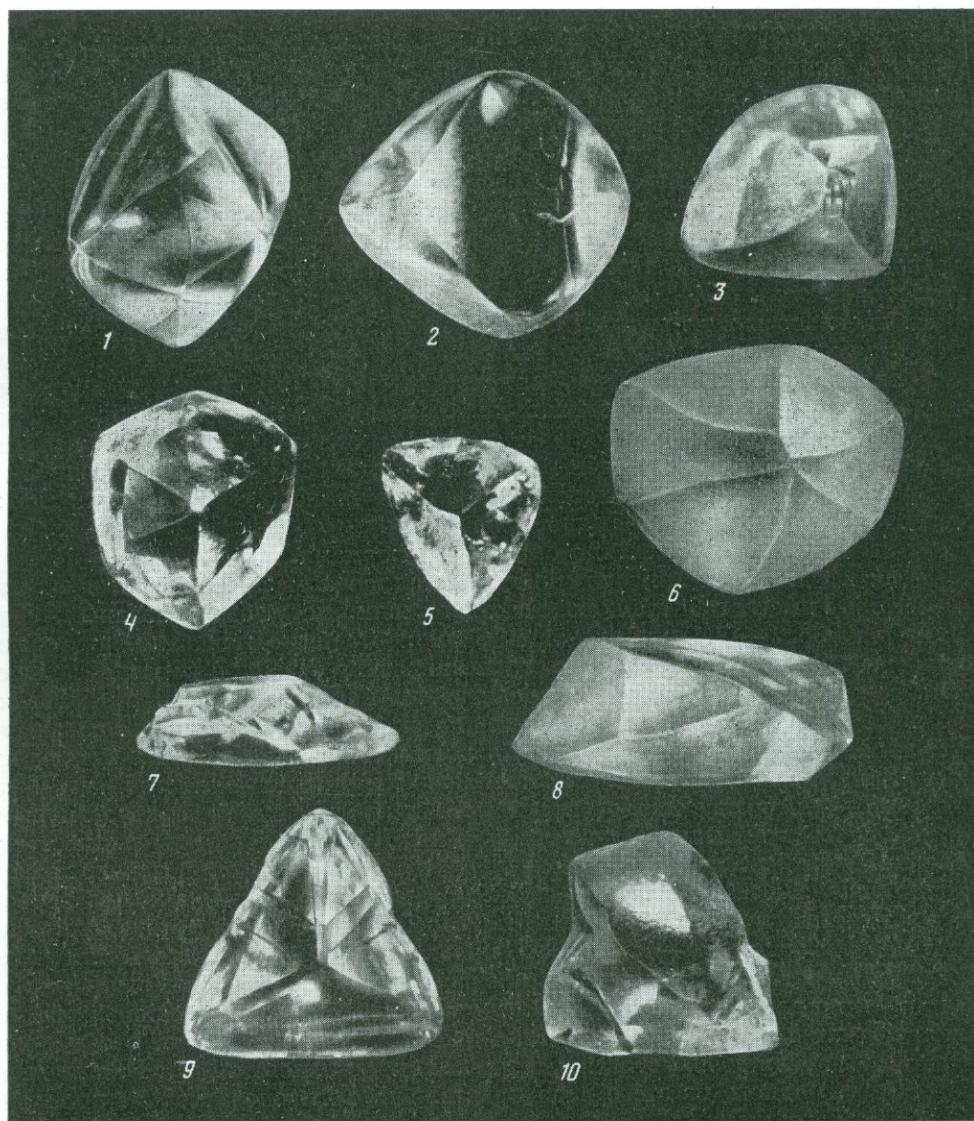


исследования додекаэдрические кристаллы из Якутии не представляли собой додекаэдровиды уральского типа; последние исключительно редко находятся среди алмазов из трубки «Мир».

Изометричные кристаллы, соответствующие идеальному додекаэдровиду, встречаются среди кристаллов алмаза сравнительно редко; в подавляющем большинстве случаев находятся додекаэдровиды искаженного габитуса. На рис. 34, 4—10 приводятся примеры различных видов деформации кри-

Рис. 35. Кривогранные кристаллы алмаза

1—2 — октаэдровиды; 3 — кубовид; 4—6 — тетраэдровиды; 7—8 — кривогранные кристаллы неправильной формы; 9 — треугольной формы уплощенный двойник; 10 — звездчатый двойник (см. плоскогранный аналог рис. 28, 1 и 3)



вогранных форм, относящихся к додекаэдроидам. Терминология для обозначения разнообразных видов искажения их габитуса разработана А. А. Кухаренко (1955), который детально описал характер деформации округлых форм уральских алмазов.

О к т а э д р о и д. Октаэдроидом называются кривогранные кристаллы алмаза, имеющие ясно выраженный октаэдрический габитус (рис. 33, 2; 35, 1—2).

Геометрическая характеристика октаэдроида была дана А. А. Кухаренко (1945), который выделил эту форму как определенный тип кривогранных округлых кристаллов алмаза, отличающийся габитусом и кривизной граней от додекаэдроида. Идеализированной моделью октаэдроида является округлый гексоктаэдрический многогранник, у которого вершины А и В световых треугольных сигналов отвечают сферическим координатам 48-гранника {897}, а точки С и D — пирамидальным кубам {380} и {780}. Угловые величины, характеризующие кривизну граней октаэдроида, в среднем равны: $AB = 62^{\circ}43'$, $C'C'' = 47^{\circ}29'$ и $D'D'' = 6^{\circ}39'$. Как видно из этих цифр, у октаэдроида кривизна граней по короткой диагонали значительно больше кривизны по длинной диагонали, т. е. $AB \gg C'C''$. Эта кривизна близка двугранному углу между смежными гранями {111}.

Установлено, что форма октаэдроида характерна для тех обычных прозрачных кристаллов алмаза первой разновидности, которые окрашены в желтый цвет. Среди этих алмазов, если они представлены кривогранными формами, октаэдроиды составляют значительный процент. По данным А. А. Кухаренко (1945), среди желтых алмазов октаэдроиды составляют 71,4%, а додекаэдроиды только 7,4%.

Значительно реже кристаллы в форме октаэдроида находятся среди бесцветных и дымчато-коричневых алмазов.

Так же как и додекаэдроиды, октаэдроиды часто бывают деформированы, в связи с чем их октаэдрический габитус распознается с некоторым трудом; основным признаком в этом случае является кривизна округлых граней и тупые вершинники :111:. В общей массе кристаллов алмазов октаэдроиды в чистом виде, т. е. без площадок {111}, притупляющих вершинники :111:., встречаются сравнительно редко даже на тех месторождениях, где алмазы представлены преимущественно округлыми формами.

К у б о и д. Среди кривогранных кристаллов алмаза встречаются образцы, которые имеют габитус куба и соответственно могут быть названы кубоидами (рис. 33, 3—4). При описании форм роста было показано, что среди них встречаются кубические кристаллы, характер строения которых зависит от того, к какой разновидности относятся эти кристаллы. Различный характер кубических кристаллов естественно сказывается на производных от них кривогранных кристаллах, образующихся на определенной стадии их растворения, когда они еще сохраняют свой первоначальный габитус. Так, например, при незначительном растворении кубических кристаллов первой разновидности, имеющих вид параллельных сростков многочисленных октаэдров, образуются характерного вида кубоиды с многочисленными вершинниками :100:. Кубические плоскогранные кристаллы алмазов второй разновидности при равномерном растворении переходят в кривогранные кубоиды (см. рис. 2, 3—6; 35, 3). У кубоидов по короткой диагонали (т. е. по гранным швам или кубическим ребрам) грани искривлены очень слабо, тогда как по длинной диагонали, наоборот, они сильно преломлены, что позволяет отличать кубоиды от додекаэдроидов. Так, например, это хорошо видно из результатов фотогониометрических исследований К. В. Митрофановой (1956) одного из этого вида кристаллов. Согласно замерам, кривизна граней по короткой и длинной диагоналям у этой формы в среднем была рав-

на соответственно $AB = 25^{\circ}30'$ и $C'C'' = 61^{\circ}05'$. Эти же величины у додекаэдроидов, замеренных К. В. Митрофановой, в среднем были равны: $AB = 51^{\circ}15'$ и $C'C'' = 34^{\circ}15'$. Изометричные кубоиды встречаются редко; обычно наблюдаются деформированные формы, для которых характерны дополнительные ребра на вершинниках $:100:$. Описание деформированных кристаллов этой формы было сделано нами ранее (Орлов, 1963).

Среди кристаллов с оболочками (разновидность IV) находятся разного облика округлые кристаллы кубического габитуса. В одних случаях они имеют вид кубов с выпуклыми гранями и могут быть названы сферическими кубоидами (см. рис. 4, 5—6), в других — они близки тетрагексаэдрам (рис. 4, 6 и 9), что определяется, очевидно, характером и степенью растворения исходного кристалла.

Судя по псевдогемиморфным образцам, на которых с одной стороны кристалла произошло сильное растворение и образовалась округлая форма с кривизной граней додекаэдроидов, а с другой стороны сохранена первоначальная кубическая форма, — кубоиды (и тетрагексаэдроиды) не являются устойчивыми формами и их следует рассматривать как переходные кривогранные формы от плоскогранного куба к додекаэдроиду.

Тетраэдроид. В некоторых случаях кривогранные кристаллы алмаза имеют габитус, соответствующий тетраэдру или тригон-тригетраэдру, тетрагон-тригетраэдру и гекстетраэдру (рис. 33, 5—6; 35, 4—5). Кривогранные кристаллы этого вида наследуют свой габитус от форм роста. Как показывалось при описании последних, иногда встречаются плоскогранные октаэдры, деформированные таким образом, что они приобретают тетраэдрический облик (рис. 25, 1). Растворение таких кристаллов в начальной стадии приведет к образованию кривогранного кристалла тетраэдрического габитуса. Псевдотетраэдрические формы возникают при ступенчато-пластинчатом антискелетном развитии октаэдрических граней (рис. 25, 2—3). Даже при самом незначительном растворении, в результате которого ребра отдельных пластин округляются и появляются гранные швы, эти формы превращаются в различного облика псевдотетраэдрические кристаллы с новой системой ребер, единой для всех кривогранных кристаллов алмаза (рис. 33, 1—6; 36, 1—2).

Кривогранные кристаллы более или менее правильного тетраэдрического габитуса встречаются очень редко. Однако сравнительно часто находятся додекаэдроиды, у которых одна или две вершины осей L_3 бывают как бы заострены и имеют тетраэдрический облик (рис. 35, 6; 36, 3). Этого вида кривогранные кристаллы назывались А. А. Кухаренко (1955) додекаэдроидами, имеющими тетраэдрическую деформацию. Тетраэдроиды не являются устойчивой формой растворения алмаза. Они представляют собой промежуточные переходные формы от плоскогранных многогранников роста, имеющих псевдотетраэдрический габитус, к додекаэдроидам.

Неопределенной формы кривогранные кристаллы. Наряду с кривогранными кристаллами, имеющими формы, напоминающие определенные плоскогранные многогранники, среди них встречаются образцы очень сложной неправильной формы, но с таким же количеством «граней» и «системой» ребер, как у правильной формы округлых кристаллов алмаза.

Для обозначения формы таких кристаллов трудно применять известные кристаллографические термины, и обычно при их описании прибегают к образным сравнениям: «собачий зуб», «саблевидный кристалл» и т. п.

На рис. 35, 7—8 приведены примеры таких неопределенной формы кривогранных кристаллов алмаза. Образование этих форм обусловлено рядом причин. Во-первых, различного характера случайные и параллельные сrost-

ки плоскогранных кристаллов при растворении как бы объединяются в один индивидуум, образуя сложные формы. Во-вторых, сильное неравномерное растворение разных форм кристаллов может привести в конечном результате к очень сложному искажению облика кристалла. В-третьих, трещинообразные каналы травления, развивающиеся в процессе растворения, нередко расчлениают кристаллы на блоки в виде неправильной формы осколков, которые затем при дальнейшем растворении превращаются в кривогранные формы различного облика.

Двойники кривогранных кристаллов. Плоскогранные двойниковые сростки, описанные при характеристике форм роста (рис. 28 и 29), подвергаясь растворению, преобразуются в кривогранные формы. Находятся кривогранные аналоги всех характерных видов двойниковых сростков, известных для плоскогранных кристаллов: уплощенные треугольной

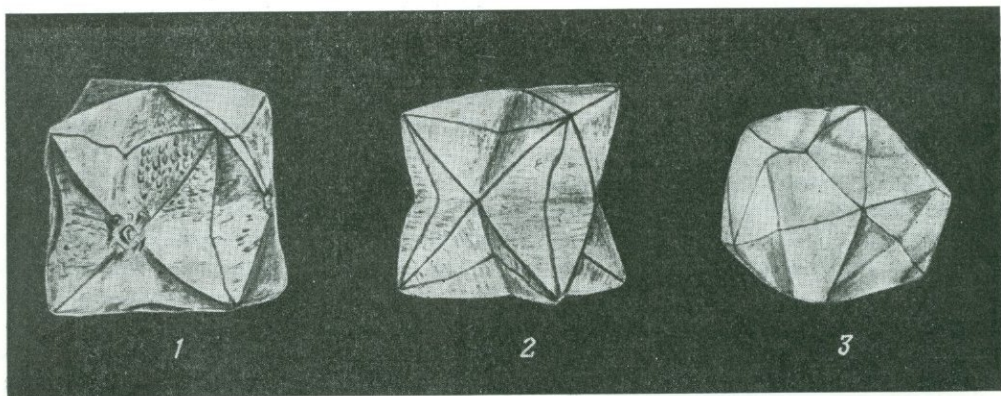


Рис. 36. Кристаллы, имитирующие прораствание двух тетраэдров по закону Мооса — Розе

1 — Fersman, Goldschmidt, 1911; 2 — Sutton, 1928; 3 — кривогранные кристаллы с острыми вершинками осей L_3 , соответствующими вершинкам тетраэдроида

формы двойники, звездообразные циклические двойниковые сростки нескольких индивидуумов, клиновидные двойниковые вростки и т. д. На рис. 35, 9—10 приведены два примера двойников кривогранных кристаллов.

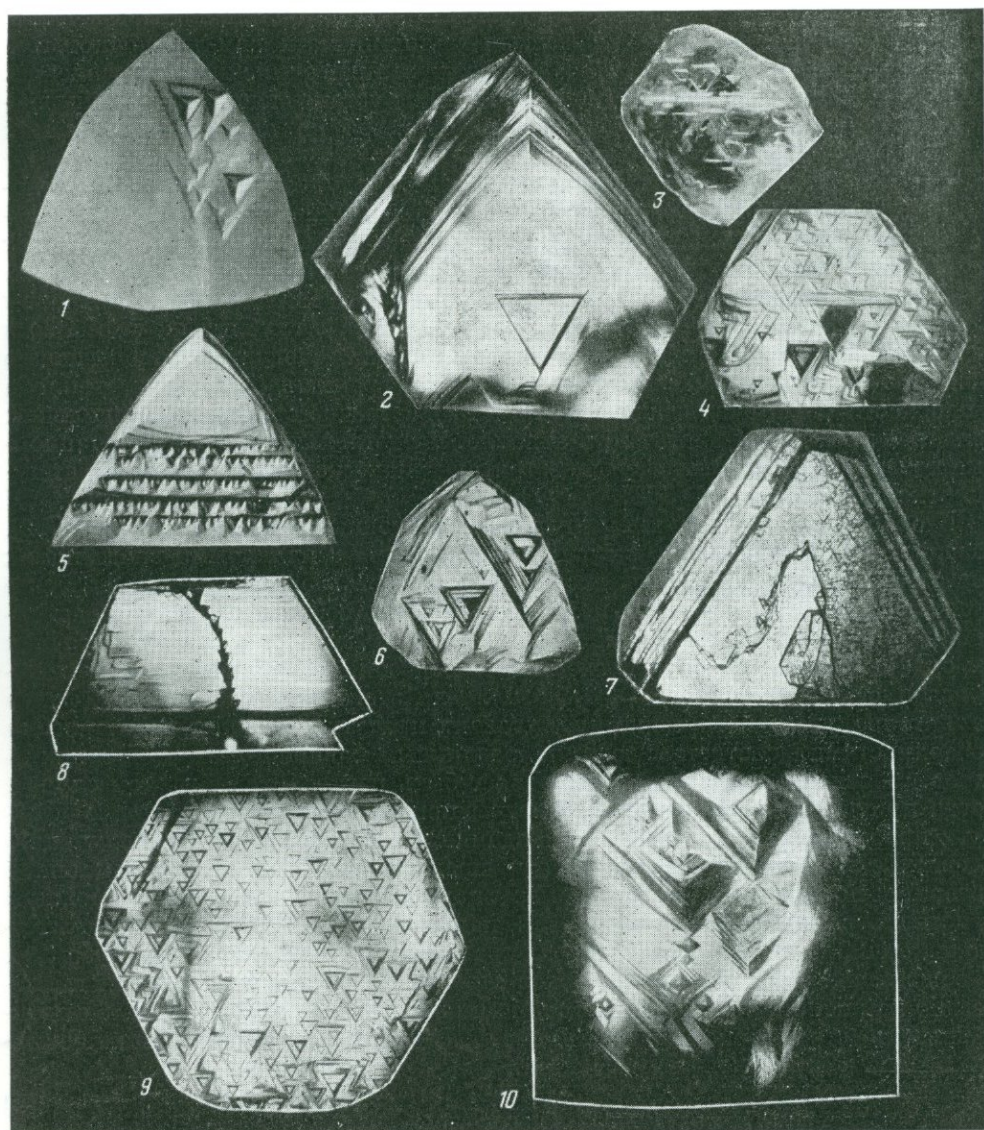
Скульптуры, возникающие на плоских гранях и кривогранных поверхностях в процессе растворения

При растворении кристаллов различных минералов в самом начале на поверхности их плоских граней препарируется тончайшая слоистость и вытравливаются геометрически правильные фигуры, связанные с выходами дислокаций и другими дефектами. Затем возникают кривогранные поверхности с рельефными аксессуарными холмиками и разного вида штриховкой. В процессе растворения происходит вытравливание трещинообразных или тонких иглообразных каналов, глубоко проникающих внутрь кристалла.

Рис. 37. Фигуры травления на гранях $\{111\}$ и $\{100\}$ кристаллов алмаза (объяснение см. в тексте)

Большое влияние на характер поверхностей растворения оказывает внутреннее строение кристаллов. Различного рода дефекты, неоднородность строения кристалла по объему, двойниковые структуры — все это отражается на поверхностях растворения и обуславливает разнообразие наблюдаемых на них штриховок и скульптур.

Как показано в главе IV, кристаллы алмаза обладают неодинаковым внутренним строением, и в структуре их имеется много дефектов. Неоднородности внутреннего строения кристаллов алмаза влияют на характер скульптур, развивающихся в начале растворения на плоских гранях их кристаллов, а затем на кривогранных поверхностях растворения. Различным разновидностям кристаллов алмаза присущи некоторые свои скульптурные особенности, обусловленные специфичностью внутреннего строения каждой из них.



Фигуры травления. Под влиянием растворения на плоских октаэдрических гранях вытравливаются треугольные углубления — так называемые фигуры травления, ориентированные обратнопараллельно конфигурации грани (рис. 37, 1—9). Морфология этих фигур довольно сложна. Среди них выделяются два типа: правильной треугольной формы углубления в виде отрицательных треугольных пирамидок и треугольные углубления с плоским дном, соответствующим плоскости $\{111\}$. Первого типа фигуры в виде микроскопических отрицательных трехгранных пирамидок (рис. 37, 1) вытравливаются на гранях $\{111\}$ в самом начале растворения. При большом увеличении, при косом освещении и особенно при использовании метода фазовых контрастов, эти фигуры хорошо видны на зеркально-блестящих гранях октаэдрических кристаллов, у которых имеются признаки растворения (слабое округление ребер и вершинок). Пирамидальные треугольные фигуры, как правило, развиваются группами на каком-либо одном или нескольких участках граней, но иногда и в виде одиночных углублений. Методом рентгено-дифракционной топографии установлено, что такой формы треугольные углубления всегда развиваются на выходах дислокаций (Frank, Lang, 1959; Lang, 1964).

Морфология треугольных пирамидальных углублений описана во многих работах (Van der Veen, 1913; Williams, 1932; Кухаренко, 1955; Frank, Puttick, Wilks, 1958; Frank, Lang, 1959; Lang, 1959; Орлов, 1963 и др.). Они могут иметь очень незначительную величину: наблюдались фигуры размером 10 мк, но обычно размеры их варьируют в широких пределах и в среднем равны ~ 100 мк. По данным Толанского (Tolansky, 1960), глубина их колеблется от 0,3 до 2,0 мк. Стенки пирамидальных впадин могут быть совершенно гладкими, в этом случае они соответствуют гранкам $\{332\}$ (угол наклона к плоскости $\{111\}$ равен в среднем $10'—15'$). Нередко стенки пирамидальных впадинок имеют ступенчатое строение, т. е. представляют собой комбинационные поверхности, соответствующие тригон-триоктаэдрам, в различной степени отклоняющимся от $\{332\}$.

Второго типа треугольные углубления, имеющие плоское дно (рис. 37, 2), развиваются одновременно с отрицательными пирамидальными впадинками; они не связаны с выходами дислокаций (Lang, 1959). Строение их более сложное. В простейшем случае они представляют собой неглубокие правильной треугольной формы впадины (рис. 37, 2). Часто они развиваются как бы одна в другой, образуя ступенчатого строения углубление, заканчивающееся плоским дном (рис. 37, 6; 38, 1). Для этого типа треугольных фигур характерно, что некоторые или все углы их притупляются комбинационными поверхностями, соответствующими различным гранкам тетрагон-триоктаэдров. В связи с этим форма их может быть разнообразной: в том случае, когда притуплены все три угла, фигуры приобретают шестиугольную форму, правильную или с преобладанием треугольной конфигурации. В связи с тем, что стенки этих фигур представляют собой комбинационные поверхности, гониометрические замеры показывают, что они имеют сложную кристаллографическую природу. Так, например, согласно данным А. А. Кухаренко (1955), в этого типа фигурах травления появляются многие формы¹. В общем виде кристаллографическое строение треугольных углублений показано на рис. 38, 2. По основным линиям этих фигур, параллельным и идентичным по структурной ориентации ребрам октаэдра, образуются либо ир-

¹ Главнейшие формы: тригон-триоктаэдры $\{221\}$, $\{887\}$, $\{443\}$, $\{776\}$, $\{554\}$, $\{331\}$, $\{665\}$ и тетрагон-триоктаэдры $\{112\}$, $\{223\}$, $\{335\}$, $\{334\}$.

рациональные комбинационные поверхности, лежащие в поясе гранок тригон-триоктаэдров (в случае ступенчатого строения стенок углублений), либо эти линии притупляются серией микроскопических гранок тригон-триоктаэдров, развитие которых, очевидно, подчиняется «закону complication». Иногда при близкой ориентации множества таких гранок в целом образуются округлые поверхности. Линии, притупляющие вершины треугольных фигур, по своей структурной ориентации идентичны ребрам $\{111\}$ ($\bar{1}\bar{1}1$). На месте этих линий иногда развиваются ступенчатые поверхности; они притупляются серией микроскопических гранок тетрагон-триоктаэдров и в некоторых случаях также имеют округлый характер.

При развитии процесса растворения треугольные фигуры травления увеличиваются в размере, накладываются друг на друга, образуя характерную скульптуру на октаэдрических поверхностях (рис. 37, 3—9). При этом на

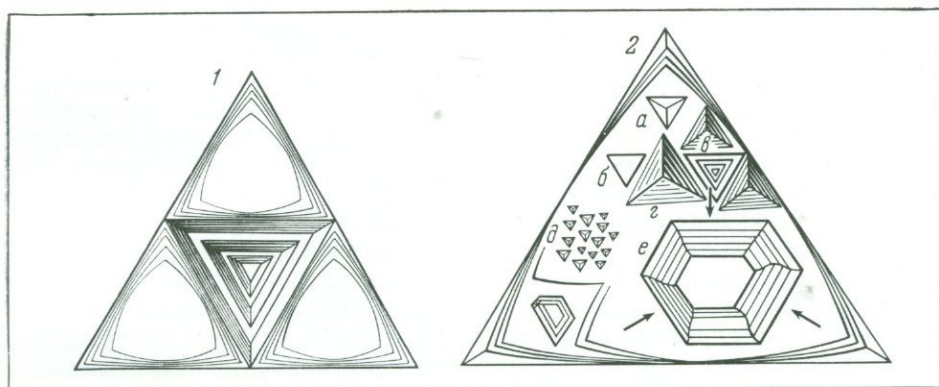


Рис. 38. Характер фигур травления на гранях $\{111\}$

1 — схема образования треугольных впадин в результате полицентрического роста граней (по Van der Veen, 1913); 2: а — пирамидальная фигура травления, б — фигура травления с плоским дном, в — сложное многоярусное строение фигуры травления с плоским дном, г — возвышающиеся акцессорные пирамидки, окружающие фигуру травления, д — «колония» мелких треугольных фигурок травления с пирамидальным дном, приуроченных к выходам дислокаций, е — шестиугольная фигура травления, стрелками указаны комбинационные поверхности, образованные серией гранок тригон-триоктаэдров, между ними находятся аналогичные поверхности, сложенные серией гранок тетрагон-триоктаэдров

сраниях наблюдаются оба типа треугольных фигур: пирамидальные и с плоским дном.

Вопрос о происхождении треугольных впадин на октаэдрических гранях алмаза имеет большую историю. По представлению одних исследователей, эти углубления образуются в процессе роста и не являются признаком растворения кристалла (Ван-дер-Веен, 1913; Williams, 1932; Аншелес, 1954; Гневущев, 1956, 1957; Tolansky, 1955; Halperin, 1954; Bedarida, 1967 и др.). Эта точка зрения основывается на известной схеме Ван-дер-Веена, показывающей возможность образования обратнопараллельных треугольных углублений при полицентрическом слоистом развитии граней (рис. 38, 1). Кроме того, всегда указывалось, что при искусственном травлении кристаллов алмаза в расплаве селитры или едких щелочей на гранях $\{111\}$ образуются треугольные углубления, ориентированные согласно конфигурации грани, а не обратнопараллельно, как это наблюдается в большинстве случаев на природных алмазах. Некоторые исследователи для доказательства того, что треугольные впадины являются образованиями роста, считали достаточным

показать, что они имеют ступенчатое строение, что якобы свидетельствует о послыном росте граней (Tolansky, 1955; Bedarida, 1967).

Рассмотрим аргументацию указанных исследователей. Схема Ван-дер-Веена указывает на возможность образования треугольных углублений в процессе роста, но никак не доказывает, что именно таким образом они возникли на кристаллах алмаза. Кроме этого, она не объясняет происхождения треугольных фигур с притупленными углами (т. е. когда они имеют четырех-, пяти- или шестиугольную форму). Многие исследователи проводили экспериментальные работы по травлению алмазов, в результате чего выявили, что ориентировка треугольных фигур зависит от среды и условий травления. Так, например, Пател и С. Раманатан (Patel, Ramanathan, 1962) получили обратно ориентированные треугольные фигуры при травлении в KClO_3 при $t = 380^\circ \text{C}$ в течение 181 час. То же самое было получено при травлении алмазов в расплаве кимберлита при $t = 1450^\circ \text{C}$ (Mitchell, 1964). Таким образом, становится очевидным, что точка зрения об образовании треугольных фигур в процессе роста не имеет надлежащего обоснования.

Первые А. Е. Ферман и В. Гольдшмидт (Fersman, Goldschmidt, 1911) указали, что треугольные впадины на гранях (111) являются фигурами травления. Впоследствии многие исследователи пришли к этому же выводу, изучив особенности проявления треугольных фигур (Кухаренко, 1954; Frank, Puttick, Wilks, 1958; Frank, Puttick, 1958; Frank, Lang, 1959; Орлов, 1963; Lang, 1964; Patel, Agarwal, 1966; Varma, 1967 и др.).

Развитие фигур травления контролируется дефектами внутреннего строения кристаллов. Как было установлено, пирамидальные впадины развиваются на выходах дислокаций. Если внутри кристалла имеется включение, то от них к поверхности граней в виде пучка идут дислокационные нарушения, которые хорошо видны при наблюдении в поляризационном микроскопе при скрещенных николях. На месте их выхода на грани образуется изолированная «колония» треугольных фигур травления (рис. 37, 1; 38, 2d). Обычно треугольные фигуры в виде прямолинейной цепочки развиваются вдоль линий скольжения, к которым приурочены дефекты, возникающие в процессе пластической деформации (рис. 37, 5).

У кристаллов алмазов с оболочками на поверхности граней имеется большое количество выходов дислокаций. В связи с этим на гранях этих кристаллов всегда образуется сплошной узор из треугольных фигур травления (рис. 37, 9). То же самое можно наблюдать на кристаллах алмазов, в верхней зоне которых находится большое количество микровключений (разновидность III и V).

Иногда на гранях сохраняются неправильной формы реликты первоначальных зеркально-гладких граней, которые возвышаются над протравленной поверхностью, покрытой треугольными фигурами травления (рис. 37, 7). Треугольные фигуры развиваются иногда на поверхности грани, следуя изогнутой линии трещинообразных каналов травления (рис. 37, 8), а также на стенках этих каналов, если они по своему положению близки плоскостям {111}. Описание таких случаев было сделано в работе «Морфология алмаза» (Орлов, 1963) и в статье Патела и Аджарвала (Patel, Agarwal, 1966).

Известные факты о приуроченности треугольных фигур к выходам дислокаций и другим дефектам на поверхности граней (линиям скольжения, каналам травления), которые образуются уже после кристаллизации алмазов, определенно свидетельствуют о том, что они представляют собой фигуры травления, развивающиеся в процессе растворения. Характер этих фигур травления и особенности проявления их на гранях аналогичны геометрическим правильным фигурам, известным на кристаллах многих других минералов, подвергнутых природному или искусственному травлению.

На кубических гранях кристаллов алмаза в процессе растворения образуются фигуры травления в виде углублений, имеющих форму четырехгранных отрицательных пирамидок. На снимках, полученных при большом увеличении, хорошо видно, что стенки этих углублений имеют ступенчатое строение (рис. 37, 10). По своей кристаллографической природе стенки четырехугольных углублений соответствуют гранкам тетрагон-триоктаэдра, важнейшими из которых, согласно замерам А. А. Кухаренко (1955), являются $\{118\}$ и $\{117\}$. Форма углублений может усложняться за счет притупления ребер пирамидок узкими полосками, отвечающими поверхностям пирамидальных кубов. Обычно на гранях $\{100\}$ различного размера четырехугольные фигуры, сливаясь вместе и накладываясь одна на другую, образуют сложную, характерную для кубических граней скульптуру. Так же как и для треугольных фигур на октаэдрических гранях, для четырехугольных углублений на

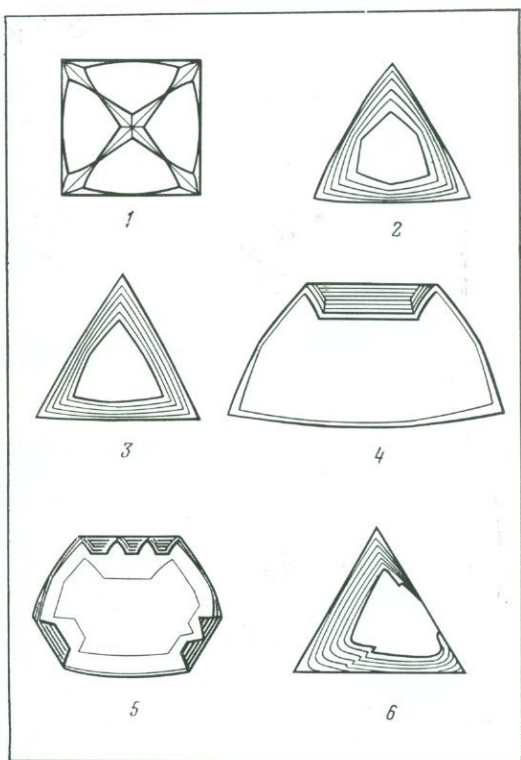
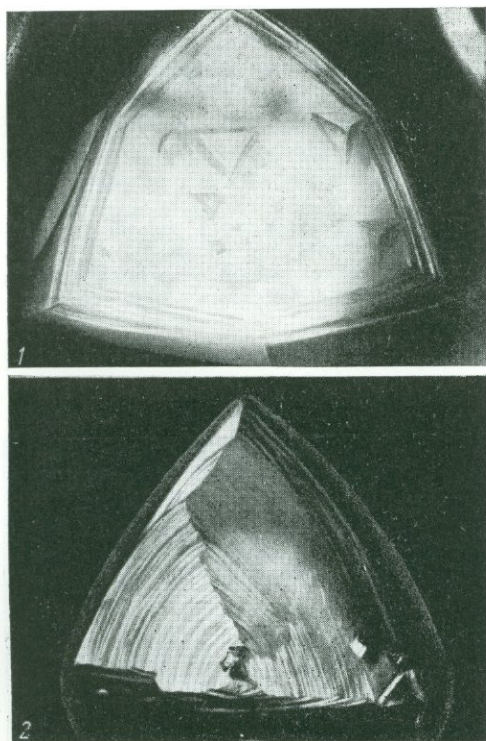


Рис. 39. Микрослоистая скульптура на гранях $\{111\}$, образующаяся в результате последовательного послойного растворения граней

Рис. 40. Зависимость характера микрослоистой скульптуры от формы граней и равномерности растворения (объяснение см. в тексте)

гранях $\{100\}$ устанавливается связь их развития с дефектами строения кристалла. Например, на кубических кристаллах алмазов третьей разновидности, в верхней зоне которых находится большое количество включений, всегда все грани бывают сплошь изъедены четырехугольными углублениями, в связи с чем поверхность их кажется как бы поздраватой или пористой.

В литературе обычно рассматривается генезис треугольных фигур на гранях октаэдра, а вопрос о происхождении четырехугольных углублений

на кубических гранях решается в зависимости от того, какой вывод делается о треугольных фигурах. Последние, как свидетельствует весь фактический материал, являются фигурами травления. Развитие четырехугольных углублений на гранях куба всегда происходит в том случае, когда имеются треугольные фигуры травления на гранях октаэдра. Отсюда логично сделать вывод, что и те, и другие возникают в процессе растворения и являются фигурами травления.

Микрослоистость растворения. Плоские грани кристаллов растворяются послойно, в связи с этим на поверхности граней, в той или иной степени затронутых этим процессом, проявляется микрослоистость растворения. Опишем возникновение такой микрослоистости на октаэдрических гранях кристаллов алмаза. Растворение граней $\{111\}$ начинается обычно с вершин микрослоями и развивается по ребрам. У вершин каждое ребро

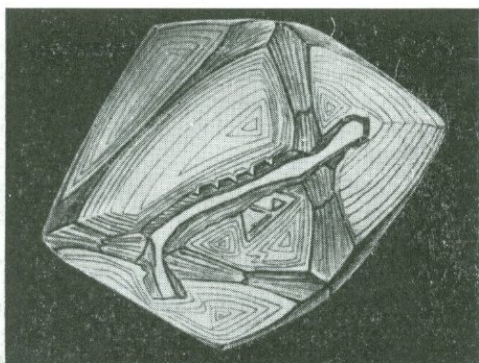
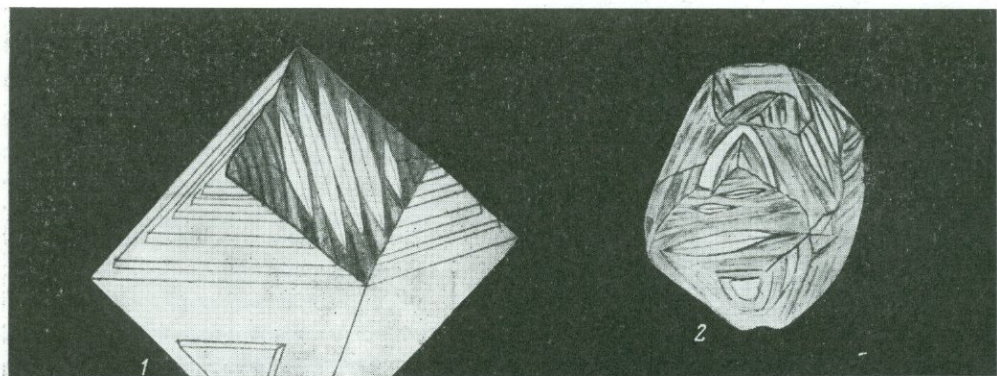


Рис. 41. Развитие микрослоистой скульптуры на каждом отдельном участке граней, расчлененных каналом травления

Рис. 42. Вальцеобразный рельеф и штриховка на кривогранных поверхностях растворения, обусловленные первоначальным ступенчато-пластинчатым характером строения граней

1 — схема; 2 — кристалл алмаза. Урал, р. Койва



как бы расщепляется в связи с образованием ступенек слоев растворения на каждой грани (рис. 39; 40, 1). Эти ступеньки по мере уменьшения слоя движутся к середине ребер и к центру грани. Ступеньки растворения возникают последовательно друг за другом; каждая из них ограничивает индивидуальный слой тангенциального растворения и является фронтом растворения. Движение ступенек растворения от вершин кристалла к центру грани по времени опережает их развитие в том же направлении от середины ребер. В связи с этим очертания слоев, ограничиваемых ступеньками растворения, имеют не треугольную, а в различной степени четко выраженную дитригональную форму (рис. 39; 40, 2—3).

Конфигурация слоев растворения зависит от формы граней октаэдрического кристалла, а также равномерности растворения грани с разных сторон. Если грань имеет не треугольную форму, а более сложную в связи с развитием на вершинах дополнительных ребер, то дитригональный узор слоев растворения искажается. Растворение дополнительных ребер $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ происходит иначе, чем октаэдрических ребер $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Дополнительные ребра на октаэдрических кристаллах алмаза притупляются в связи с развитием на их месте сложной поверхности, состоящей из серии узких гранок тетрагон-триоктаэдров, возникающих в процессе растворения (рис. 40, 4). Аналогичные поверхности притупляют углы в треугольных фигурах травления на октаэдрических гранях, в связи с чем эти фигуры приобретают четырех-, пяти- или шестиугольную форму (рис. 38, 2).

Часто у дополнительных ребер развиваются характерные «зубчатые» скульптуры (рис. 40, 5).

На многих кристаллах происходит неравномерное развитие послойного растворения граней от разных вершин: слои растворения по этой причине приобретают неправильную форму (рис. 40, 6). На гранях слои растворения появляются одновременно с фигурами травления. От ребер фигур травления также происходит образование ступенек растворения, в связи с чем между близко расположенными фигурами травления возникают положительные трехгранные пирамидки с ребрами $\langle 112 \rangle$ (рис. 38, 2г). Морфология таких пирамидок описана в работах А. Ф. Вильямса, а также Бедарида, Франка и Ланга (Williams, 1932; Frank, Lang, 1964; Bedarida, 1967)¹. Ступеньки пирамидок имеют высоту менее 10 Å. Средний размер ширины ступеньки ~ 10 мк и наклон 1 : 10 000. Максимальная толщина каждого микрослоя пирамидки ~ 2 мк.

Имеются факты, однозначно свидетельствующие о том, что описываемая микрослоистость на поверхности граней $\{111\}$ появляется в процессе их растворения. Доказательством этого является характер слоистости на гранях $\{111\}$, расчлененных каналами травления на отдельные участки различной формы. На таких кристаллах, несмотря на то, что плоскости граней $\{111\}$ изрезаны каналами травления, хорошо видно, что микрослоистость имеется на всех отделенных друг от друга участках граней, и форма микрослоев зависит от формы этих участков (рис. 41). Совершенно очевидно, что микрослоистость появляется на октаэдрических гранях одновременно с образованием каналов травления, т. е. в процессе растворения. Экспериментально микрослоистое растворение октаэдрических граней кристаллов алмаза было воспроизведено путем их искусственного травления Пателом и Аджарвалом (Patel, Agarwal, 1966).

Штриховка и скульптуры, развивающиеся на кривогранных поверхностях растворения

На кривогранных поверхностях кристаллов алмаза наблюдаются различного типа штриховка и сложные скульптуры. Характер «рельефа» кривогранных поверхностей зависит от степени растворения кристалла. В самом начале их формирования они наследуют особенности строения граней исходного плоскогранного кристалла. При значительном растворении эти особенности могут быть совершенно утрачены, и на характер кривогранных поверхностей оказывают уже большее влияние внутренние текстурные

¹ Указанные авторы считают, что такие аксессуарные пирамидки на гранях $\{111\}$ образуются в процессе роста.

особенности кристалла, которые определяют типы штриховок и некоторые скульптуры, наблюдаемые на поверхности граней кривогранных кристаллов.

Типы штриховок. На кривогранных поверхностях наблюдается несколько типов штриховок, которые отличаются морфологически и своей природой (рис. 42, 43, 44).

На кристаллах, представляющих собой плоскогранные формы роста с комбинационными псевдоромбододекаэдрическими и тригон-триоктаэдрическими поверхностями, в самом начале растворения ребра отдельных треугольных пластин округляются и появляются гранные швы (рис. 44, 1). В некоторых случаях на таких кристаллах у гранных швов можно видеть сохранившиеся желоба, образованные смежными боковыми площадками $\{111\}$ отдельных пластин роста (рис. 12, 1). В дальнейшем при развитии

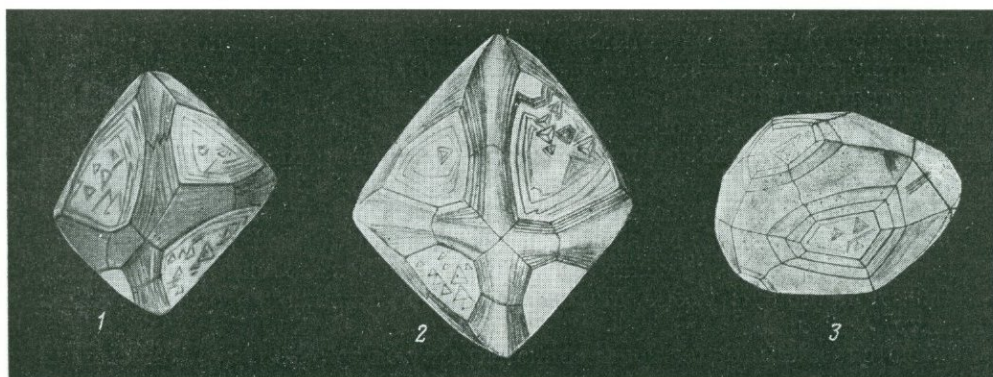


Рис. 43. Штриховка, возникающая в связи с послойным растворением граней октаэдра (1—2) и зональным строением кристалла (3), зоны проявляются на поверхностях растворения в виде серии узких псевдогранок $\{hkl\}$, наклоненных под разными углами

процесса растворения они исчезают. Это приводит к уничтожению первоначальной параллельной штриховки и изменению внешнего вида комбинационных поверхностей, которые приобретают в этом случае волнистый, вальцевидный характер (рис. 42, 2). На таких кристаллах видна уже криволинейная штриховка, образованная отдельными рельефными вальцами и линиями, возникающими между двумя соседними вальцами.

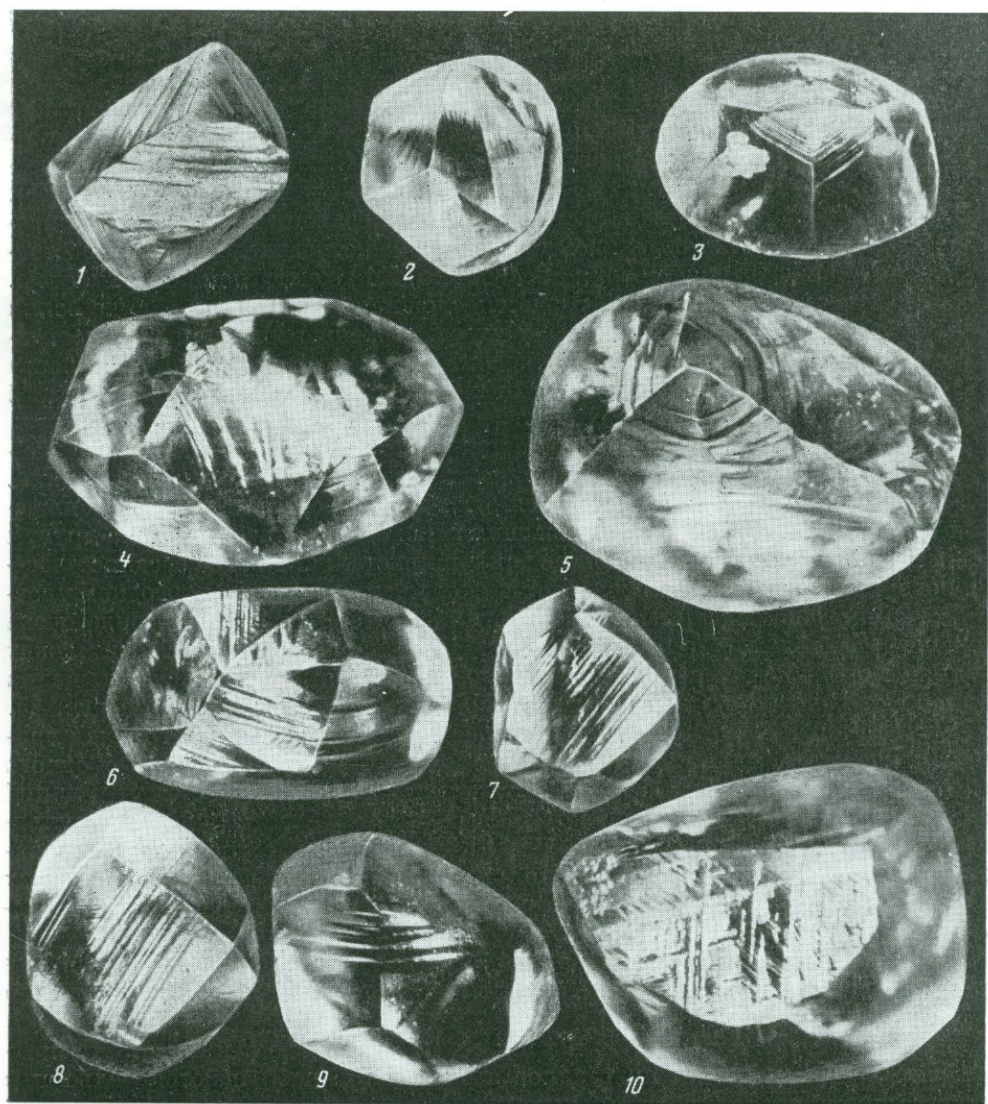
Другого типа штриховка образуется в связи с послойным растворением граней $\{111\}$ и возникновением ступенек растворения, как это было описано выше. Линии этой штриховки возникают на пересечении плоскости $\{111\}$ и поверхности ступеньки каждого слоя растворения. Эта штриховка особенно характерна для округлых поверхностей комбинационных кривогранно-плоскогранных кристаллов. Когда на этих кристаллах поверхности раство-

→

Рис. 44. Различные типы штриховок на кривогранных поверхностях растворения

1 — штриховка, отражающая первоначальное ступенчато-пластинчатое строение граней; 2—3 — штриховка, обусловленная послойным растворением; 4—5 — штриховка, обусловленная появлением псевдогранок $\{hkl\}$ в связи с зональным строением кристалла; 6—10 — различные виды штриховки, связанной с проявлением пластической деформации

рения, замещающие октаэдрические ребра, еще развиты недостаточно широко, то они, как правило, бывают заштрихованы сплошь (рис. 43, 1). При более широком их развитии штриховка наиболее отчетливо проявляется только непосредственно у плоских площадок граней $\{111\}$ (рис. 43, 2). В случае полного исчезновения граней $\{111\}$, когда возникают изолированные вершинники $:111:$, вокруг последних этого типа штриховка образует замкнутые кольца (рис. 44, 2—3). В зависимости от положения гранных швов форма колец штриховки сильно изменяется. В идеальном случае, когда гранные швы находятся посередине ромбических граней округлого кристалла, эта штриховка образует кольца правильной шестиугольной формы. Когда гранные швы на какой-либо из граней смещаются к одной из вершин L_4 , то штриховка вокруг вершинника $:111:$ образует замкнутые фигуры трех-, четырех-, пяти- и шестиугольной формы. Этого типа штриховка на каждой ромбической



границы кривогранного кристалла в связи с преломлением ее по гранному шву имеет сноповидную форму, в связи с чем, по терминологии А. А. Кухаренко (1955), она называется сноповидной.

Устанавливается одна особенность штриховки этого типа: угол ее преломления зависит от кривизны округлых поверхностей растворения. В связи с изменением кривизны граней углы преломления этой штриховки меняются и колеблются в широких пределах: теоретически от направления [110] до [100].

В частном случае, когда кривизна граней соответствует непрерывной серии тригон-триоктаэдрических поверхностей, эта штриховка идет в направлении [110], т. е. параллельно длинной диагонали ромбической грани.

Обычно кривизна граней на округлых кристаллах сложная: в центре у длинной диагонали в основном развиты поверхности, близкие к тригон-триоктаэдрам, у ребер и вершинников :111: развиты поверхности, соответствующие гексоктаэдрам. В связи с этим углы преломления штриховки непостоянны на различных участках кривых граней. В зависимости от характера кривизны граней штриховка может быть прямой или в различной степени изогнутой.

Аналогичного вида штриховка, но несколько иной природы возникает на кривых поверхностях кристаллов, имеющих пластинчато-зональное строение, как это было описано в главе IV при характеристике внутреннего строения кристаллов алмазов типа I. В силу того, что отдельные зоны обладают неодинаковой способностью к растворению, они резко выявляются на кривогранных поверхностях, отделяясь друг от друга четкими линиями, представляющими собой след пересечения плоскостей {111} с округлой поверхностью. Часто у вершинников :111: образуется сложная скульптура в виде серии узких псевдограней, близких по своему положению различным гексоктаэдрам. Они возникают в связи с преломлением кривогранной поверхности на границе отдельных зон, т. е. в этих случаях наблюдается дискретный характер кривогранной поверхности (рис. 43, 3; 44, 4—5).

Совершенно другого типа штриховка, часто наблюдаемая на кривогранных поверхностях округлых кристаллов, создается линиями скольжения. На каждой грани может проявляться одна или две системы линий скольжения (рис. 44, 6—10). Линии скольжения переходят с одной грани на другую и иногда образуют замкнутый пояс вокруг кристалла. Когда соседние участки поверхности граней между линиями скольжения находятся на одном уровне, то линии скольжения не видны или же просматриваются в виде очень тонкой штриховки. Там, где участки кривогранной поверхности между линиями скольжения находятся на разных уровнях, у линий скольжения возникают пологие ступеньки. Характер этих ступенек показан на рис. 45. Как видно на рис. 45, штриховка, идущая вдоль длинных диагоналей граней, резко преломляется по линиям скольжения при переходе с одного уровня поверхности грани на пологую ступеньку. В связи с этим у линий скольжения образуется елочкообразная штриховка, имитирующая скульптуру, наблюдаемую у двойниковых швов. Это долгое время служило основанием для интерпретации линий скольжения как целой серии двойниковых швов, связанных с полисинтетическим двойникованием в кристаллах алмаза.

Рентгенографические исследования показали, что блоки, разделяемые плоскостями скольжения, не находятся в двойниковом взаимоотношении (Урусовская, Орлов, 1964).

Пирамидальные и каплевидные холмики. На кривогранных поверхностях кристаллов алмаза часто наблюдаются рельефные аксессуары в виде пирамидальных или каплевидных холмиков. В одних

случаях на гранях развиты единичные холмики, в других — они проявляются в большом количестве на каком-либо участке граней или же на всей поверхности грани (рис. 46).

В идеальном случае пирамидальный холмик имеет форму пирамидки, сложенной двумя микроскопическими гранками (111) и одной гранкой (100), как это показано на рис. 47, 1.

А. Е. Ферсман и В. Гольдшмидт (Fersman, Goldschmidt, 1911) считали скульптуры в виде холмиков характерными образованиями на поверхности растворения и называли их бугорками травления.

Позднее А. Ф. Вильямс (Williams, 1932), описывая эти скульптурные элементы на округлых кристаллах, без каких-либо обоснований отнес их к образованиям роста.

Рис. 45. Преломление штриховки, идущей вдоль длинной диагонали ромбической грани, у линий скольжения

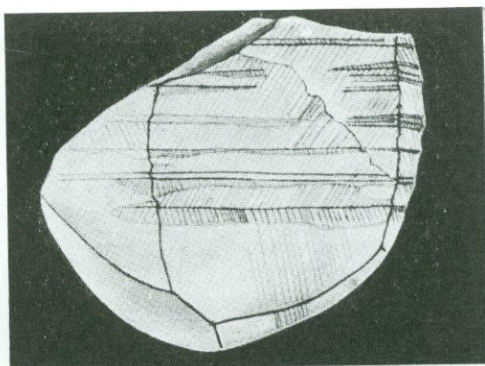
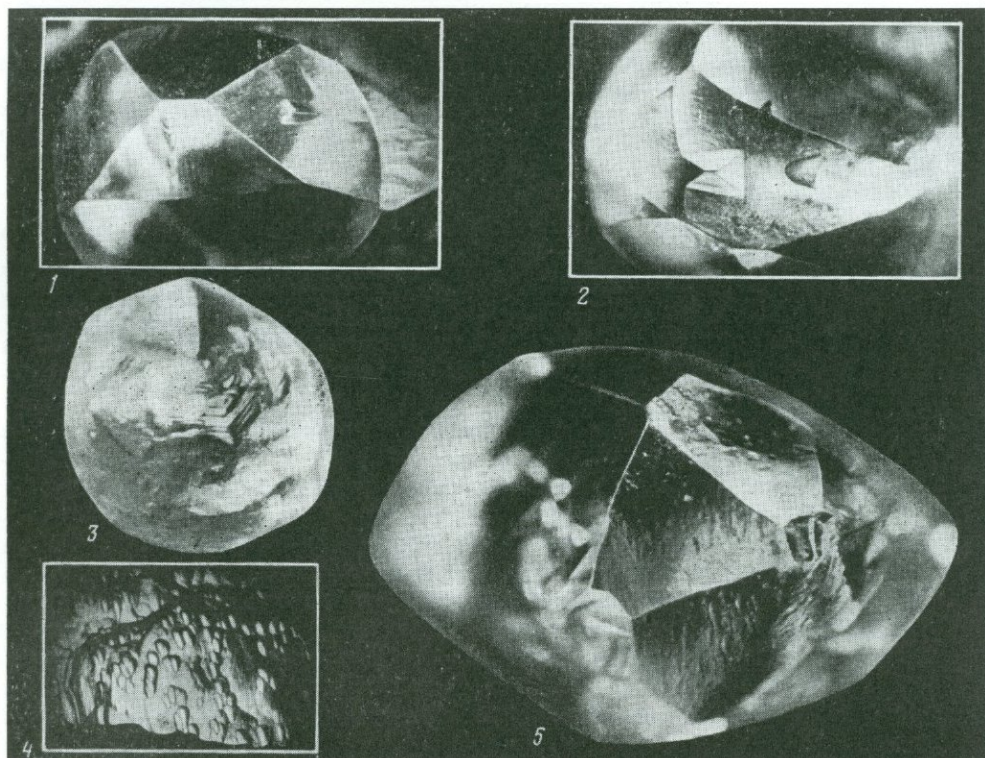


Рис. 46. Пирамидальные и каплевидные холмики на кривогранных поверхностях кристаллов алмаза

1 — единичный пирамидальный холмик и цепочка холмиков, ориентированных по длинной диагонали грани; 2 — пирамидальный холмик у гранного шва; кривогранная поверхность второй половины грани заходит на одно из ребер холмика (см. схему на рис. 47, 3); 3 — пирамидальные холмики, сочленяющиеся черепитчатообразно у вершинника :111:; 4—5 — каплевидные холмики, сплошь покрывающие поверхность граней



Образование холмиков на кривогранных поверхностях в некоторых случаях явно определяется внутренним строением кристалла. Так, например, холмики очень характерны для кривогранных поверхностей алмазов, относительно обедненных примесью азота, т. е. алмазов типа II и промежуточного типа, отличающихся текстурой от наиболее обычных алмазов типа I. Пирамидальные холмики образуются одновременно с кривогранной поверхностью в результате проявления на округлых гранях кристалла определенной структуры (рис. 47, 1), в связи с этим форма их зависит от характера кривизны граней и положения на гранях. Чаще всего они имеют форму трехгранных пирамидок, но, как видно на рис. 47, 1, они могут быть представлены удлиненными четырехугольными пирамидками в случае развития у ребер или гранных швов. Холмики в виде плоскогранных пирамидок с острыми ребрами наблюдаются редко. Они подвергаются растворению, форма их

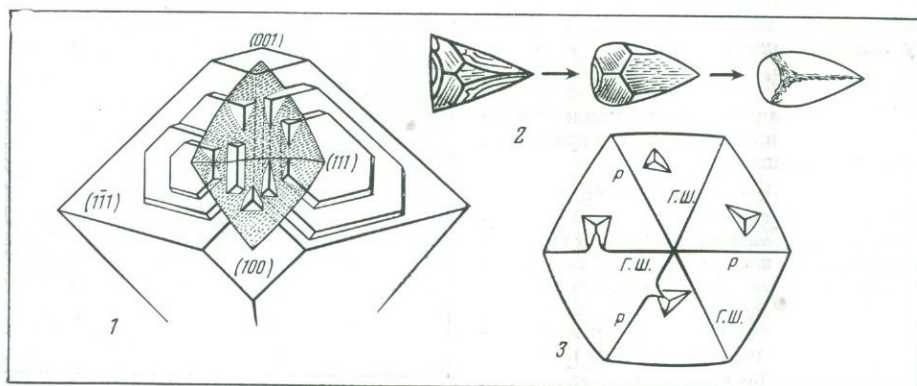


Рис. 47. Пирамидальные и каплевидные холмики на кривогранных поверхностях кристаллов алмаза

1 — схема, показывающая зависимость формы пирамидальных холмиков от характера кривизны граней (объяснение см. в тексте) и их кристаллографическую природу; 2 — разные стадии перехода пирамидальных холмиков в каплевидные; 3 — искривление линий ребер и гранных швов у пирамидальных холмиков, что свидетельствует о более позднем развитии кривогранных поверхностей по отношению к холмикам

усложняется и они переходят в каплевидные холмики (рис. 47, 2). О том, что эти акцессории развиваются одновременно с кривогранной поверхностью, свидетельствует взаимоотношение их с ребрами и гранными швами, (рис. 47, 3).

Аналогичные акцессории и скульптуры развиваются на поверхности растворения кристаллов многих других минералов (Орлов, 1963; Фекличев, 1963).

Ямки травления. На поверхности кривогранных кристаллов алмаза иногда образуются ямки травления (рис. 48, 1—6). Они имеют различные размеры и, как правило, беспорядочно располагаются на гранях (рис. 48, 1), но в некоторых случаях происходит закономерное развитие: ямки в совокупности образуют правильные круги и дуги (рис. 48, 2). Форма ямок бывает разной: они могут быть овальными, сильно удлиненными, но чаще всего имеют более или менее правильные округлые очертания. В одних случаях дно их представляется заштрихованной поверхностью (линии штриховки параллельны ребрам октаэдра), в других случаях — плоскими площадками плоскостей $\{111\}$, что хорошо видно, например, на рис. 48, 1. Вместе с ровными площадками часто на дне ямок видны треугольные или

шестиугольные фигуры, аналогичные фигурам травления на октаэдрических гранях (рис. 48, 3—4). Иногда протравливаются большие участки кривогранных поверхностей округлых граней. Бывают случаи, когда почти вся поверхность кристалла оказывается сильно протравленной, и лишь в отдельных местах сохраняются реликты первоначальных гладких граней (рис. 48, 5—6).

Дисковая и черепитчатая скульптуры. С травлением граней округлых кристаллов связано образование так называемых дисковых и черепитчатых скульптур.

Дисковые скульптуры развиваются на кривогранных поверхностях округлых кристаллов. При развитии этой скульптуры на кристалле видна штриховка в виде округлых петель и правильных дисков (рис. 49).

При большом увеличении видно, что поверхность кристалла с дисковой скульптурой имеет многоярусное строение, отдельные петли и диски развиты

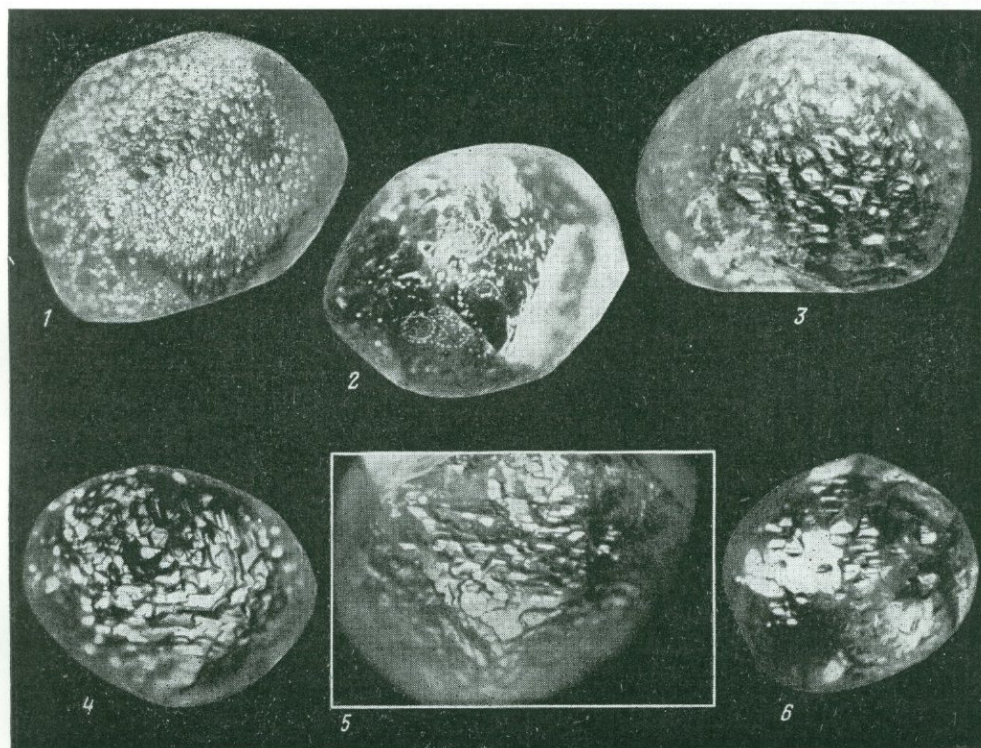


Рис. 48. Геометрически правильные фигуры (1, 3, 4) и неправильные по форме ямки травления (2, 5, 6), развивающиеся на кривогранных поверхностях кристаллов алмаза (объяснение см. в тексте)

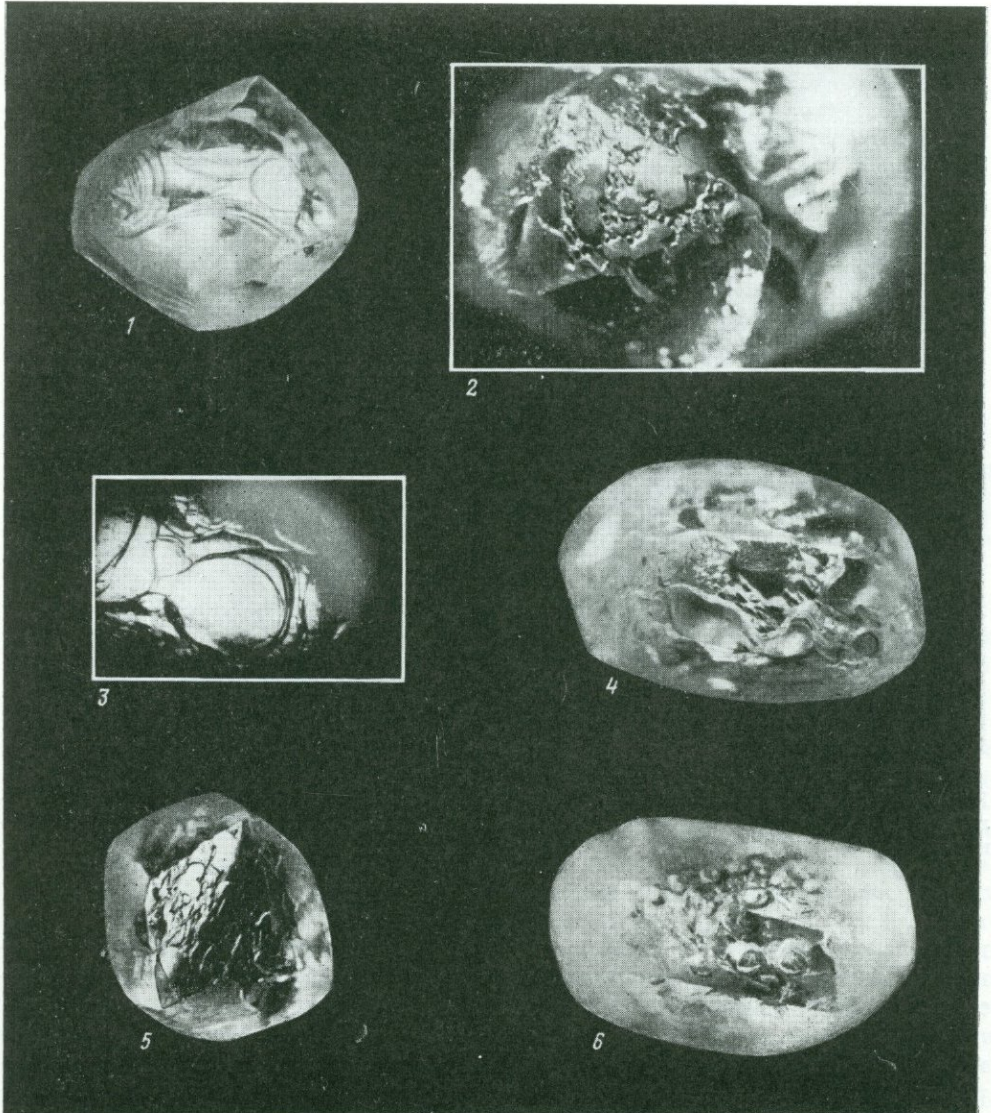
на разных уровнях и отделяются друг от друга различной величины ступеньками. На сильно протравленных участках отдельные дискообразные реликты рельефно возвышаются на поверхности кристалла (рис. 50).

Дисковые скульптуры детально описывались в целом ряде работ. По мнению большинства исследователей, описавших эти скульптуры (Кухаренко, 1955; Орлов, 1963; Tolansky, 1959; Patel, Agarwal, 1966), они образуются в процессе травления округлых кристаллов алмаза. Однако высказы-

вались и такие представления, что дисковые скульптуры возникают на гранях в результате последовательного нарастания слоев, имеющих форму дисков.

В отдельных пачках дискообразных слоев даже усматривались признаки спирального роста.

Эти представления опровергаются экспериментальными данными (Patel, Agarwal 1966) и характером проявления дисковой скульптуры на кристаллах алмаза. Во-первых, часто можно видеть, что диски переходят через ребра с одной грани на другую (рис. 50, 1), т. е. каждый из них не развивается изолированно только в пределах одной грани. Вполне очевидно, что при спиральном и послойном росте такие случаи были бы невозможны. Во-вторых, дисковые скульптуры всегда развиваются на кристаллах, имеющих признаки травления, и на поверхности самих дисков наблюдаются разного типа штри-



ховки и каплевидные холмики, являющиеся характерными аксессуарами поверхностей растворения. В случае преимущественного развития дисковой скульптуры с одной стороны кристалла хорошо видно, что поверхность, на которой она развита, находится гипсометрически ниже первоначальной кривогранной поверхности кристалла, и изменение самой формы кристалла определенно свидетельствует об уничтожении его части в результате растворения.

Возможно, что формирование дисковой скульптуры начинается с вытравливания небольших по размеру ямок, которые, как показано выше, в некоторых случаях развиваются на поверхности округлых граней по правильным кругам и округлым петлям (рис. 48, 2).

На протравленной поверхности округлых граней иногда образуется черепитчатая скульптура.

Рис. 49. Дискообразные скульптуры (1—6), развивающиеся в результате травления на кривогранных поверхностях кристаллов алмаза

←

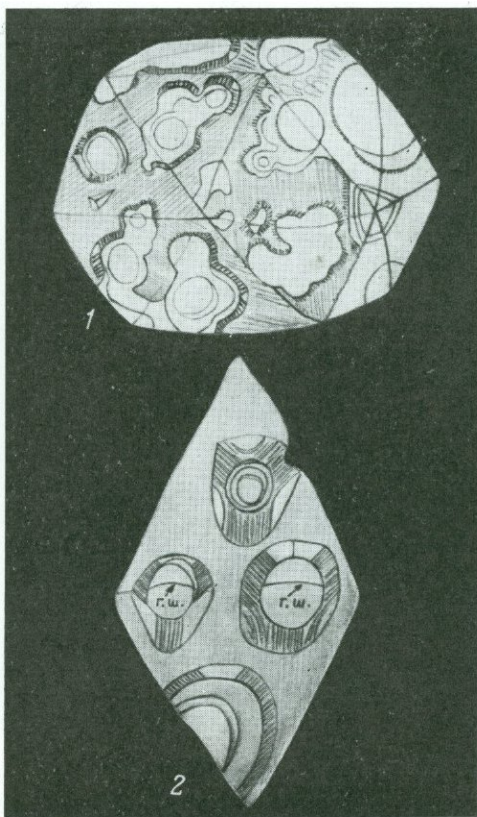


Рис. 50. Характер развития дискообразной скульптуры

1 — зарисовка кристалла из уральского месторождения; видна заштрихованная протравленная поверхность и возвышающиеся над ней реликты блестящих граней с дискообразными скульптурными элементами, переходящими в некоторых случаях с одной грани на другую; 2 — зарисовка грани кристалла, на которой видны возвышения с сохранившимися реликтами блестящих граней с дисковой скульптурой; г. ш. — реликты гранного шва на первоначальной поверхности грани

На рис. 51, 1 приведена фотография кристалла, на которой видны реликты блестящих гладких граней, возвышающиеся над протравленными участками, на которых развита этого вида скульптура. Элементами ее являются пирамидальные холмики, описанные выше под этим названием. Такого характера холмики являются характерными аксессуарами поверхностей растворения. Черепитчатая скульптура представляет собой закономерное сочетание этих холмиков (рис. 51, 2—3). Дисковая и черепитчатая скульптуры детально описаны в работе А. А. Кухаренко (1955).

КАНАЛЫ И СКОЛООБРАЗНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРЕНИЯ

В процессе растворения на кристаллах алмаза нередко образуются узкие, как трещины, каналы травления (рис. 52, 1—4), развитие которых чаще всего происходит по спайности или совпадающим с ней плоскостям скольжения. Нередко они имеют вид сложно искривленных трещин, не подчиненных какой-либо одной определенной плоскости. На поверхности граней каналы выглядят, как более или менее широко раскрытые трещины, но, проникая в глубь кристалла, они сужаются. В одних случаях на кристаллах развиваются небольшие по размеру каналы травления только «надпиливающие» ребра. В других случаях они образуют целую систему пересекающихся глубоких трещин, которые расчленяют кристаллы на разные по форме блоки,

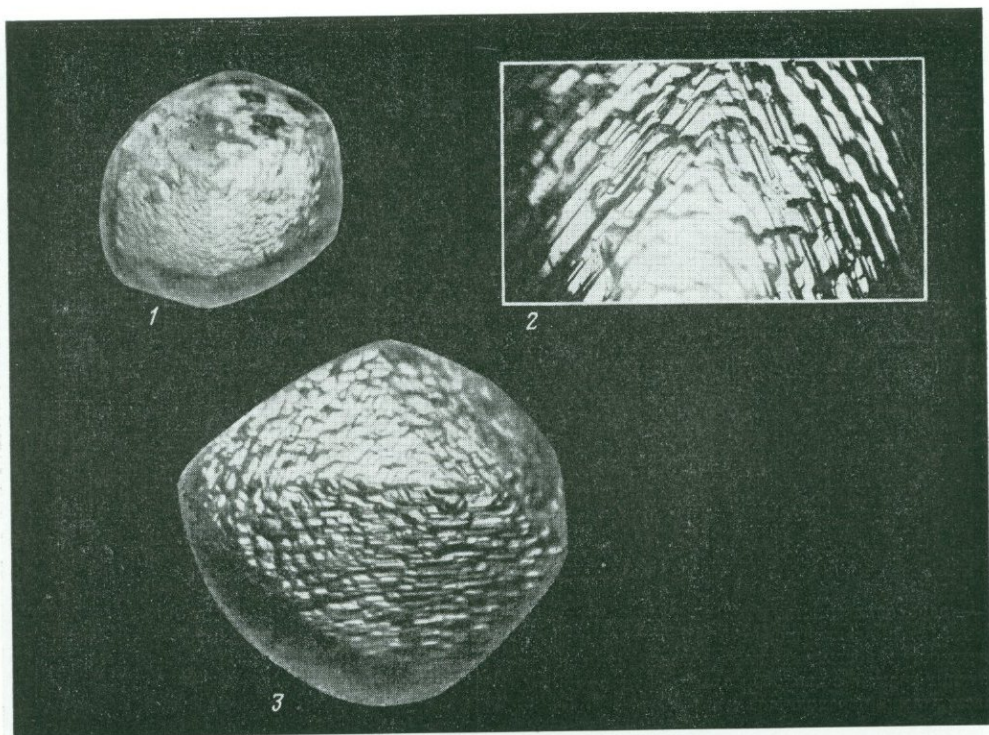


Рис. 51. Черепитчатая скульптура

1 — додекаэдр с реликтами блестящей первоначальной поверхности и черепитчатой скульптурой на протравленных участках; 2—3 — характер черепитчатой скульптуры, состоящей из закономерно сочленившихся пирамидальных холмиков

иногда слабо связанные между собой. Не трудно себе представить, что при таком развитии каналов травления кристаллы могут разрушаться на неправильные по форме блоки, имеющие вид обломков. Нередко каналы травления «спиливают» на плоскогранных октаэдрических кристаллах вершинки, ребра и отдельные участки граней, в связи с чем на кристаллах образуются дефекты, имеющие вид сколов.

В отличие от изломов, возникающих при механическом воздействии на кристалл, подчиняющихся главным образом спайности или имеющих вогну-

тый раковистый характер, сколообразные дефекты, образующиеся путем травления, представлены неровными сложноскульптурными поверхностями, нехарактерными для механических изломов. Нередко эти поверхности близки плоскостям $\{100\}$, которые никогда не возникают при раскалывании кристаллов. Края их всегда бывают округлены.

На кривых поверхностях таких «изломов» можно увидеть аксессуарии и скульптуры, характерные для кривогранных поверхностей округлых форм алмаза.

Описываемого вида дефекты на кристаллах алмаза были отнесены А. А. Кухаренко (1955) к расколам протемагматического характера. Он предполагал, что некоторые кристаллы алмаза раскалываются в протемагматических условиях, и поверхности изломов на них подвергаются растворению, о чем свидетельствуют наблюдаемые на них скульптуры.

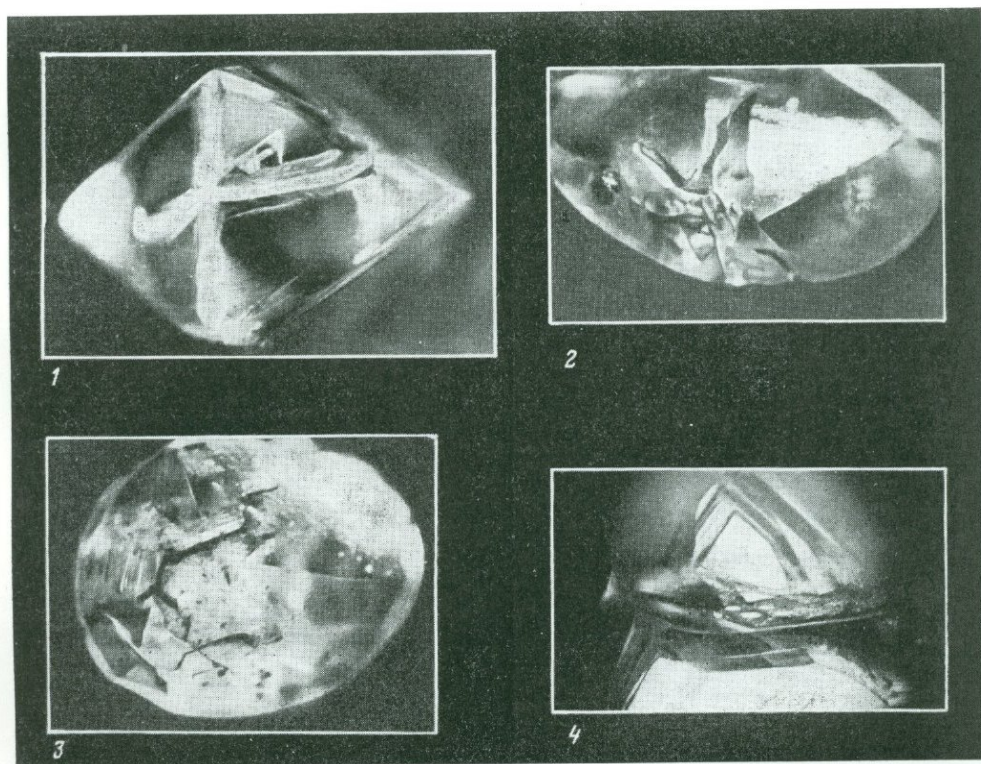


Рис. 52. Каналы травления на октаэдрических и кривогранных кристаллах алмаза

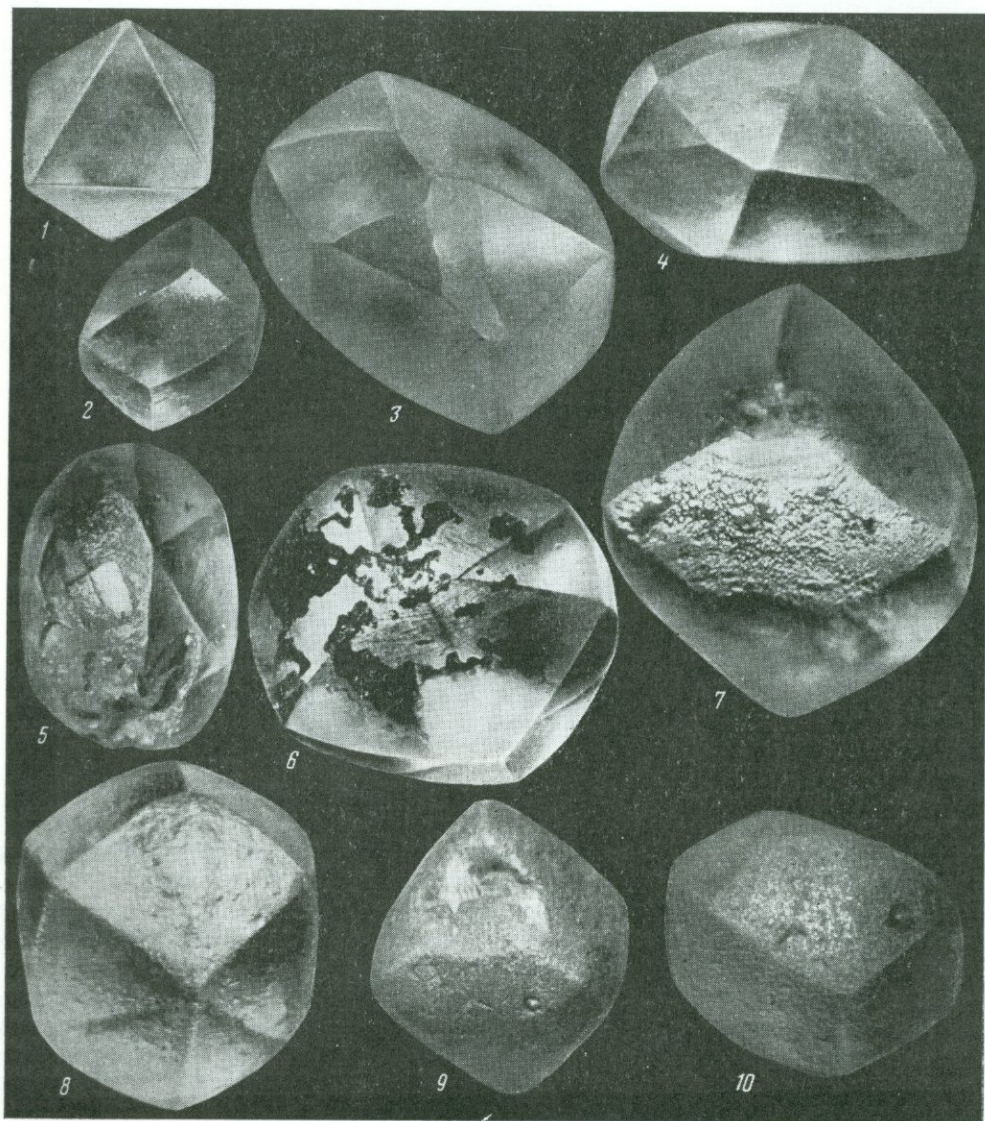
Позднее скульптуры на сколообразных дефектах были детально описаны и проиллюстрированы в работе В. Е. Шеманина и Е. И. Шеманиной (1964). Полагая, что данные скульптуры образуются в процессе роста, указанные авторы сделали вывод, что такого рода дефекты на кристаллах алмаза являются регенерированными механическими сколами.

Указанные особенности строения скульптурированных поверхностей сколообразных дефектов на кристаллах алмаза дают основание сделать вывод, что они не представляют собой регенерированные поверхности сколов, а образуются, как это описано выше, в связи с развитием каналов травления в процессе растворения.

ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ КОРРОЗИИ

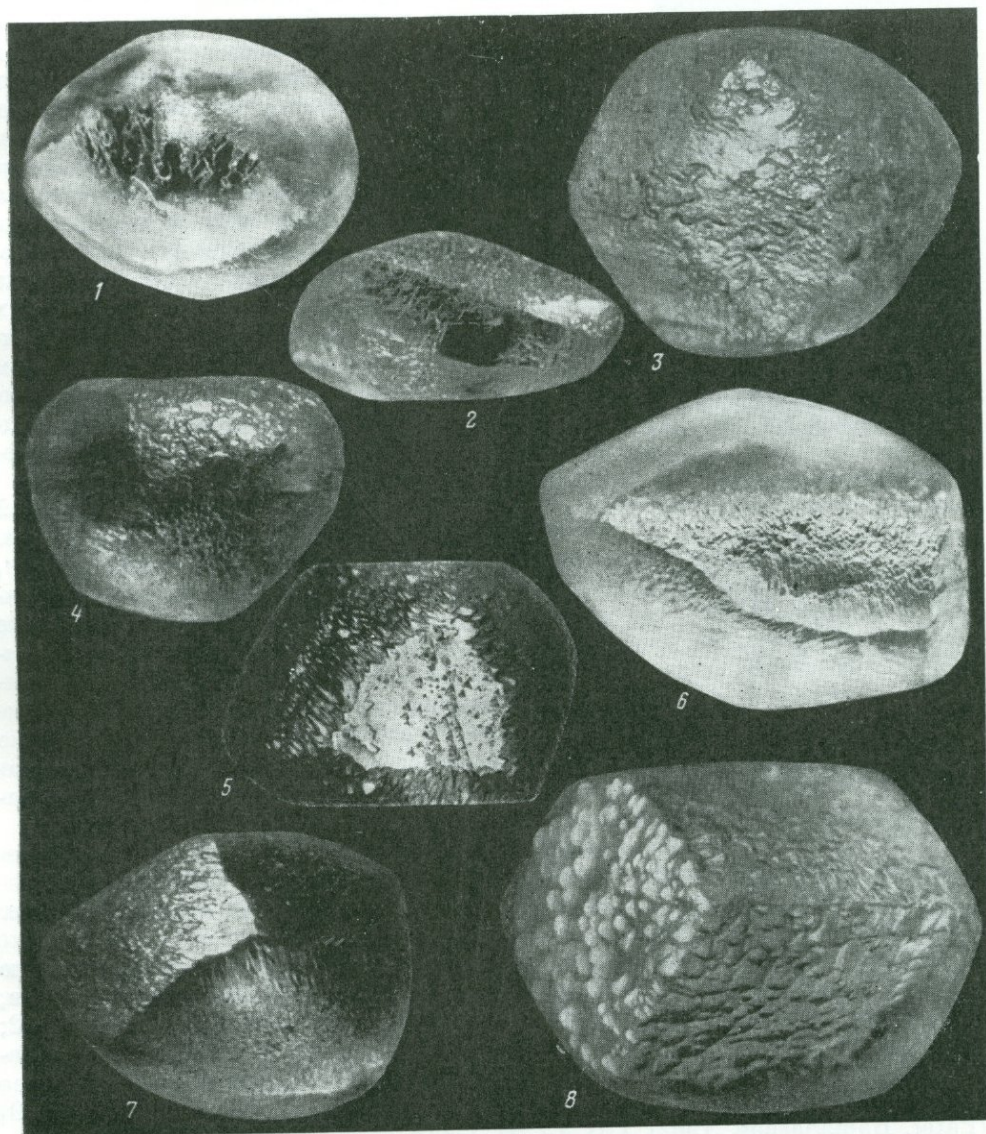
На некоторых кристаллах алмаза как на плоскогранных, так и на криво-
гранных наблюдаются следы травления их поверхности, которые по своему
виду отличаются от форм травления и скульптур, образующихся в процессе
растворения. Как будет видно из материала, приводимого ниже, это травле-
ние происходит, очевидно, в процессе окисления углерода алмаза, т. е. в про-
цессе их коррозии.

Рис. 53. Коррозионное матирование поверхности граней кристаллов алмаза (объяснение
см. в тексте)



Коррозия начинается с развития на гранях едва заметной матовости, обусловленной слабым протравливанием их поверхности. Грани кристаллов на протравленных участках приобретают маслянистый блеск (рис. 53, 1—5). Блестящая первичная поверхность сохраняется на этих кристаллах в виде

Рис. 54. Изменение характера поверхности и формы кристаллов в процессе коррозии
 1 — ромбическая сетка поверхностных трещинок на гранях додекаэдроида, образующаяся в самом начале коррозии; 2—4 — сильное разъедание поверхностных трещинок при развитии коррозии; 5 — характерные скульптуры, развивающиеся на грани (111) и кривогранных поверхностях в процессе коррозии; 6—8 — додекаэдроида, грани которых имеют характерную коррозионную скульптуру, образованную сочетанием многочисленных клиновидных холмиков



неправильной формы реликтов (рис. 53, 6—7) или же совершенно уничтожается. В случае равномерной слабой коррозии граней поверхность кристалла становится полупрозрачной. При сильной коррозии поверхность кристаллов становится шероховатой, матовой и совершенно непрозрачной (рис. 53, 8—10), а при еще более интенсивном воздействии — ребра кристалла уничтожаются, и кристалл приобретает вид изъеденного зерна. Бывают такие случаи, когда даже при очень интенсивном травлении с одной стороны кристалла, с другой его стороны сохраняются гладкие блестящие грани.

Одновременно с коррозионным травлением поверхности на гранях округлых кристаллов, как правило, образуются тончайшие поверхностные трещинки. Они секут ребра и развиваются на гранях в двух направлениях

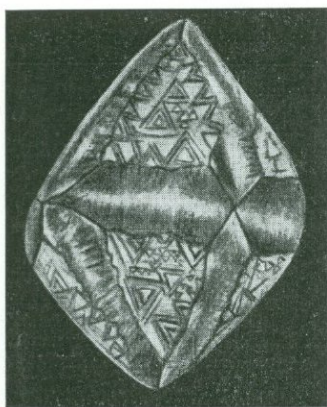


Рис. 55. Октаэдрический кристалл с округлыми поверхностями на месте ребер, подвергнутый коррозии

спайности, образуя правильную ромбическую сетку с углами $70^{\circ}30'$ и $109^{\circ}30'$ (рис. 54, 1). При интенсивной коррозии трещинки от разъедания расширяются и углубляются (рис. 54, 2—4). Первоначально ромбическая сетка трещинок развивается, очевидно, под воздействием температуры, так как искусственно можно воспроизвести ее путем нагревания кристаллов на воздухе при температуре 700°C в течение 2 час (Титова, 1960). Естественно, что ромбическая сетка трещинок появляется и при обработке алмазов в расплавах при более высокой температуре. Так, например, она была получена В. М. Титовой на кристаллах при обработке их в расплаве NaOH при $t = 700-750^{\circ}$ и в силикатном расплаве при $t = 900-1000^{\circ}\text{C}$. При этом активно действующие на поверхность кристаллов алмаза расплавы вызывают коррозионную матировку граней и разъедают сетку трещинок.

В некоторых случаях в процессе природной коррозии кристаллы алмазов изменяют свою форму, и на поверхности их развиваются фигуры травления и аксессуарии, образующие характерные скульптуры. На рис. 55 изображен комбинационный кристалл алмаза октаэдрического габитуса, на котором округлые поверхности, развитые вместо ребер октаэдра, заштрихованы поперек октаэдрического ребра, а на гранях $\{111\}$ вытравлены углубления ориентированные согласно конфигурации октаэдрической грани. На некоторых кристаллах на округлых поверхностях можно видеть рельефные клиновидные округлые холмики (рис. 54, 5). Эти холмики ориентированы от граней октаэдра или ребер додекаэдроида, если это округлый кристалл, к центру ромбической грани, как это хорошо видно на рис. 54, 6—8.

Такого вида природные кристаллы с характерной ориентировкой треугольных фигур травления, штриховкой и клиновидными холмиками описаны в ряде работ (Гневушев, Бобков, Бартошинский, 1957; Орлов, 1962; Орлов, 1963; Бартошинский, 1965).

Многие исследователи проводили опыты по искусственному травлению алмазов в различных средах: расплавах кимберлита (Luzi, 1892; Нардов, 1958; Frank, Puttick, 1958; Mitchell, 1961), Na и K -селитры (Ro e, 1872; Fersman, Goldschmidt, 1911; Григорьев, Шафрановский, 1942; Шафрановский, Григорьев, 1949; Tolansky, 1955), NaOH , KOH , силикатном расплаве и воздушной среде (Кухаренко, Титова, 1967; Титова, 1960), KClO_3 и NaClO_3 (Patel, Ramanathan, 1962), OH , Cl , $\text{H} + \text{OH}$ (Frank, Puttick, 1958).

Воздействие расплавов различных кислородных солей и других соединений на алмазы заключается в том, что освободившийся при термической диссоциации из выбранного для травления вещества кислород активно реагирует с углеродом алмаза с образованием CO_2 . При обработке алмазов в различных средах возникают формы и скульптуры, аналогичные описанным в этом разделе. Путем искусственного травления алмазов были воспроизведены коррозионная матировка, треугольные фигуры травления, характерная штриховка и клиновидные холмики; наблюдалось преобразование октаэдров в тригон-триоктаэдрические формы, на поверхности которых были развиты эти же характерные скульптуры. Установлено, что ориентировка треугольных фигур травления зависит от условий и среды травления (Patel, Ramanathan, 1962; Frank, Puttick, 1958).

На основании сопоставления форм и скульптур, получающихся при искусственном травлении алмазов, с описанными выше скульптурами и формами, развивающимися в природных условиях, можно сделать вывод, что после кристаллизации алмазов, кроме процесса растворения, происходит развитие процесса коррозии (Орлов, 1962, 1963). Коррозионные скульптуры наблюдаются как на плоскогранных формах роста, так и на округлых кривогранных формах растворения. Следовательно, процесс коррозии развивается позднее процесса растворения. При экспериментальных исследованиях было установлено, что коррозия поверхности алмазов может начинаться даже при температуре 380°C (Patel, Ramanathan, 1962).

В связи с дискуссией по вопросу о происхождении округлых форм кристаллов алмаза в заключение приведем важнейшие факты, на основании которых сделан вывод, что образование их происходит в результате частичного растворения плоскогранных кристаллов.

Вывод о формировании округлых форм алмазов в процессе растворения основан на анализе многих кристалло-морфологических деталей этих форм, большого экспериментального материала и общегеологических условий формирования коренных алмазосных месторождений.

1. Известно, что форма растворения кристаллов того или иного минерала может быть выведена по фигурам травления, развивающимся на их гранях. Как отмечено в работе В. Н. Войцеховского, Г. И. Доливо-Добровольской и В. А. Мокиевского (1966), округлая форма растворения кристаллов алмаза, теоретически исходя из наблюдаемых на гранях $\{111\}$ и $\{100\}$ фигур травления, соответствует додекаэдрю. Это одно из доказательств того, что реальные кристаллы алмаза, имеющие эту форму, являются формами растворения. Данные гониометрических измерений кристаллов алмаза позволяют сделать определенный вывод, основываясь на законе В. Гольдшмидта и Ф. Райта (Goldschmidt, Wright, 1904), формулирующем кристаллографические признаки отличия тел роста и растворения, что округлые формы кристаллов алмаза представляют собой тела растворения.

Долгое время считалось, что додекаэдрюиды не обладают постоянной кривизной граней, т. е. определенной геометрией формы.

Впервые И. И. Шафрановский, разработав метод гониометрического измерения округлых кристаллов алмаза, установил, что кривогранные формы алмазов из разных месторождений близки между собой и могут быть охарактеризованы определенными угловыми величинами, полученными как средние значения из замеров многих кристаллов. Следует отметить, что это относится только к определенным округлым кристаллам, которые назывались И. И. Шафрановским кристаллами «бразильского типа», а позднее А. А. Кухаренко (1955) кристаллами «уральского типа». Эти формы образуются при значительном растворении остросребренных плоскогранных кристаллов или более сложных форм, когда их первоначальные особенности строения

граней бывают уже снивелированы в результате растворения. Приведенные при описании додекаэдров угловые значения характеризуют форму додекаэдроидов, приближающегося или соответствующего устойчивой форме растворения кристаллов алмаза.

2. О том, что кривогранные поверхности на округлых кристаллах алмаза являются поверхностями растворения, убедительно свидетельствует тот факт, что они секут октаэдрические зоны роста, отчетливо выраженные во многих кристаллах, относящихся к алмазам типа I.

Впервые это было отмечено Линдлеем (Lindley, 1937). Позднее это же было установлено А. А. Кухаренко (1954), который проанализировал фотоматериалы Рендаля (Rendal, 1946) и исследовал взаимоотношение кривогранных поверхностей с зонами роста, видимыми в узорах фотолуминесценции. М. Силл (Seal, 1965), изучив внутреннее строение кристаллов алмаза, выявляя его путем травления пластин, вырезанных в определенных направлениях из кристаллов алмаза, также сделал вывод, что кривогранные поверхности секут октаэдрические зоны роста и являются вторичными, т. е. образуются в процессе растворения.

В дополнение к их материалам можно добавить еще и другие аналогичные факты. Вторичная природа округлых поверхностей особенно хорошо устанавливается на кристаллах алмаза с оболочками (coated diamonds), окрашенными в желтый, темно-зеленый и другие цвета. Эти оболочки всегда развиваются равномерно со всех сторон кристалла, что хорошо видно, если они имеют плоскогранную форму. Если же на них проявлены округлые поверхности, то на участках их развития оболочка значительно тоньше, чем на сохранившихся плоскостях $\{111\}$, или же у вершинников $:111:$. Иногда наблюдаются такие случаи, когда оболочка сохраняется только в центре октаэдрических граней или у вершинников $:111:$, а на развившихся на месте ребер кривогранных поверхностях вскрывается бесцветное ядро кристалла. То же самое можно видеть и на алмазах с темными от многочисленных включений внешними зонами (разновидность V), что отмечено при их описании.

3. При описании различных по типу штриховок и аксессуарий, наблюдаемых на кривогранных поверхностях, были приведены доказательства, что они образуются в процессе растворения. Это в свою очередь свидетельствует о том, что и сами округлые формы кристаллов образуются при растворении. Наблюдаемые на кривогранных формах кристаллов алмаза взаимоотношения ребер и граничных швов со скульптурными элементами не могут быть объяснены с точки зрения послонного развития или более позднего развития этих скульптур на уже сформированных поверхностях.

4. Развитие на кристаллах алмаза таких форм, как каналы травления, изменение направления и разветвление ребер у каналов травления, взаимоотношение кривогранных поверхностей с округлыми кромками каналов также являются определенными признаками процесса растворения алмазов и формирования кривогранных поверхностей на их кристаллах при этом процессе.

5. О растворении алмазов свидетельствуют факты нахождения поликристаллических агрегатов алмаза со следами воздействия на них процесса растворения: многие образцы карбонадо имеют в различной степени закругленные углы и «заглаженную» блестящую поверхность.

6. При исследовании включений в алмазах установлено, что находящиеся внутри кристаллов алмаза более мелкие кристаллики алмаза всегда имеют форму остросеберных гладкогранных или с пластинчато-ступенчатым строением граней октаэдров. Ни разу не наблюдались включения в форме округлых кристаллов или октаэдров с округлыми ребрами и треугольными

углублениями на гранях. Это косвенно свидетельствует о том, что округлые формы являются вторичными и образуются в процессе растворения алмаза. Находящиеся внутри кристаллов алмаза кристаллики защищены от растворения и сохраняют свою первоначальную форму роста. Это хорошо подтверждается также такими случаями, когда часть включенного кристаллика обнажается на поверхности кристалла-хозяина; при этом на вскрытой части кристалла вместо острых ребер бывают видны кривогранные поверхности, а на скрытой внутри — наблюдаются совершенные плоские грани, острые вершины и ребра.

Показателен в этом отношении и тот факт, что среди алмазов с оболочками никогда не наблюдался такой случай, чтобы оболочки образовались вокруг округлых кристаллов или октаэдра с округлыми ребрами. Всегда кристаллы, вокруг которых образуются оболочки, имеют плоскогранную форму. Безусловно, что если округлые кристаллы образовывались в результате послыоного антискелетного роста наряду с плоскогранными кристаллами, то чаще были бы случаи, когда оболочки образовывались вокруг октаэдров с округлыми ребрами и треугольными углублениями на гранях, так как таковые более широко распространены среди алмазов, чем островерберные октаэдры с совершенными гранями.

Алмазы, находившиеся в ксенолитах эклогитов, имеют форму октаэдров. Среди них ни разу не наблюдались кристаллы округлой формы.

7. Все минералы, находящиеся в кимберлитах совместно с алмазами и встречающиеся в них в виде включений (оливин, пироп, хромшпинелид и др.), не имеют обычных для них плоскогранных форм кристаллов, а представлены округлыми неправильными зернами с резорбированной поверхностью, что является результатом их растворения. Правильные плоскогранные кристаллы этих минералов наблюдаются только в самих алмазах, предохранивших их от влияния процесса растворения. Факт растворения всех парагенетических спутников алмаза свидетельствует о резком изменении условий в среде после их кристаллизации. Вполне логично полагать, что эта смена условий приводит также к развитию процесса растворения кристаллов алмаза, признаки чего, как видно из всего приведенного материала, вполне определены и многочисленны.

8. Изучая морфологию кристаллов алмаза, синтезируемых при различных условиях, некоторые исследователи, занимавшиеся этим вопросом, пришли к выводу, что полученные при экспериментах округлые кристаллы ромбододекаэдрического габитуса (Bovenkerk, 1961) и также кубы с округлыми ребрами (Безруков, Бутузов, Королев, 1966; Литвин, 1969) образовались при создании в системе синтеза условий растворения. На основании этого они сделали вывод, что природные округлые кристаллы алмаза также являются телами растворения.

9. Многими исследователями было проведено изучение изменения формы кристаллов алмаза при травлении их в расплавах кимберлита, селитры, щелочей и других кислородных солей, а также в металлах и различных газовых средах. При этом были воспроизведены формы и скульптуры, описанные в разделе «Изменение форм роста и растворения в процессе коррозии» (см. гл. V).

Эти формы отличаются от округлых кристаллов природных алмазов. Однако хорошо известно, что формы растворения и характер развивающихся на них скульптур зависят от условий, среды и механизма растворения. Скульптуры, развивающиеся при коррозии кристаллов алмаза, по характеру своему близки скульптурам, наблюдаемым на природных кристаллах алмаза, образование которых объясняется процессом растворения. Как было показано А. А. Кухаренко и В. М. Титовой (1957), форма доде-

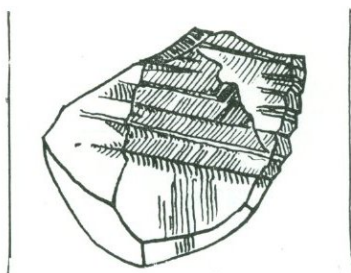
каэдроида является наиболее устойчивой при обработке кристаллов разной формы в расплавах щелочей и других веществ. Это свидетельствует о том, что додекаэдроида представляет собой устойчивую форму растворения.

10. Кривогранные поверхности на кристаллах алмаза и наблюдающиеся на них скульптуры близки по своему характеру поверхностям форм растворения кристаллов других минералов. Наряду со всеми указанными выше фактами, это подтверждает, что преобразование их плоскогранных форм роста в кривогранные округлые формы происходит в процессе растворения.

Таким образом, накопленный за многие годы при исследовании морфологии алмазов фактический материал определенно свидетельствует о том, что их кривогранные округлые формы и наблюдаемые на их поверхности акцессории образуются под воздействием растворения, развивающегося после кристаллизации алмазов.

ГЛАВА VI

СВОЙСТВА АЛМАЗОВ



Алмазы обладают целым рядом уникальных свойств. Они привлекают внимание многих специалистов, и их кристаллы являются одним из первоочередных объектов исследований в различных областях физики твердого тела. В результате многолетних исследований разнообразные свойства алмазов изучены более или менее детально; выяснена корреляция некоторых свойств между собой, характер их проявления в зависимости от особенностей внутреннего строения кристаллов и дефектов в их структуре. Однако следует отметить, что исследования проводились главным образом на совершенных кристаллах первой разновидности. Свойства других разновидностей кристаллов и поликристаллических образований изучены мало, в связи с чем физические особенности различных разновидностей алмаза выявлены еще далеко не полно.

Робертсон, Фокс и Мартин (Robertson, Fox, Martin, 1934) выделили по отличию некоторых физических свойств два типа алмазов: тип I и тип II. Позднее другие исследователи уточнили и дополнили список характерных свойств алмазов этих двух типов: были выявлены текстурные особенности их кристаллов, а также различие их в химическом составе (по содержанию примеси азота), электропроводности, счетных и некоторых других свойств. В результате детальных исследований классификация алмазов по их физическим свойствам усложнилась: каждый тип алмазов был разделен на два подтипа (Ia, Ib, IIa и IIб), кроме этого, были обнаружены так называемые алмазы промежуточного типа. В настоящее время во всех работах, касающихся физических свойств алмазов, отмечается, к какому типу относятся исследуемые алмазы.

Ниже при описании свойств показываются особенности алмазов, относящихся к разным типам и подтипам.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Показатель преломления, дисперсия, отражательная способность и блеск

Первые определения показателя преломления алмаза были сделаны в XIX в. рядом исследователей (Schrauf, 1860; Cloizeaux, 1874; Walter, 1890; Wülfing, 1896 и др.). Измерения производились на алмазных призмах в широком диапазоне волн.

Было установлено, что алмаз обладает высокой дисперсией 0,062, т. е. показатель преломления его сильно изменяется в зависимости от длины волны (табл. 11).

Т а б л и ц а 11

Показатели преломления алмаза для различных длин волн

λ м μ	N	λ А	N	λ м μ	N
762,8	2,4024	2265	2,71		
687,6	2,4077	2288	2,70		
656,3	2,4103	2313	2,69		
589,2	2,4176	2321	2,69	656,3	2,40367
527,0	2,4269	2329	2,69	589,3	2,41681
486,1	2,4354	2573	2,61	546,1	2,42309
430,8	2,4512	2748	2,58	486,1	2,43488
410,2	2,4592	2837	2,56	435,8	2,44902
396,9	2,4653	2881	2,56		
		2891	2,54		
Wülfing, 1896		Peter, 1923		А. А. Кухаренко, 1955	

Бауэр (Baue, 1932) в своей монографии приводит данные Мартенса, который определил показатели преломления для волн в интервале от $\lambda = 313$ м μ до $\lambda = 760$ м μ ; согласно его замерам $N_{313} = 2,5254$. Петер (Peter, 1923) рассчитал показатели преломления для различных длин волн в ультрафиолетовой области.

Результаты ранних исследований подтверждаются более поздними работами (Кухаренко, 1955).

При воздействии на алмазы гидростатического давления показатель преломления их понижается; при нагревании — повышается (Ramachandran, 1950; Denning et al., 1957; Schmidt et al., 1968). Значения пьезооптических постоянных алмаза приведены в табл. 12.

Интенсивность блеска кристалла с идеальными гранями обуславливается его отражательной способностью R , которая может быть определена по формуле Френеля $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$. Отражательная способность алмаза, если вычислить ее по этой формуле, подставив значение показателя преломления $n = 2,417$, соответствующее натровому свету ($\lambda = 589,3$), равна

Т а б л и ц а 12

Пьезо- и упругооптические постоянные алмаза для $\lambda = 5893$ А(значения q приведены в един. 10^{-13} см 2 ·дин $^{-1}$)

Оптические постоянные	Ramachandran, 1950	Denning et al.*, 1957	Schmidt et al., 1968	Оптические постоянные	Ramachandran, 1950	Denning et al.*, 1957	Schmidt et al., 1968
q_{11}	-0,50 ₅	0,24	-0,29 ₅	p_{11}	-0,49	-0,24	-0,91 ₆
q_{12}	0,21 ₅	0,06	0,00 ₆	p_{12}	-0,19 ₅	0,04	-0,03 ₀
q_{44}	-0,28	-0,14 ₉	—	p_{44}	-0,16	-0,08 ₆	—
$(q_{11} - q_{12})$	-0,97	0,30	(-0,30)				

* Значения определены для $\lambda = 5400$ А.

0,172. Это значит, что из всего потока падающего на алмаз света только 17,2% отражается от поверхности его граней.

Как известно, на проявление блеска большое влияние оказывает характер поверхности кристаллов. Кристаллы алмаза с гладкими зеркальными гранями, имеющими совершенную поверхность, обладают сильным блеском. Если кристаллы имеют тонкопластинчатое строение граней $\{111\}$ и широко развитые комбинационные поверхности, сложенные кромками отдельных пластин, то эти поверхности выглядят более тусклыми. Так, например, грани кристаллов алмазов типа II (безазотных), а также промежуточного типа имеют заметно меньший блеск, чем алмазов типа I (азотных). Это объясняется тем, что грани $\{111\}$ на кристаллах алмазов типа II имеют микрослоистое строение, а кривогранные поверхности на кристаллах алмазов этого типа бывают постоянно скульптурированы каплевидными холмиками. Кривогранные поверхности кристаллов алмазов типа I часто бывают совершенно гладкими и обладают сильным блеском.

Некоторые скульптуры, образующиеся в результате травления или коррозии, сильно изменяют интенсивность и характер блеска поверхности кристаллов. Например, при развитии коррозии на гранях округлых кристаллов появляется тонкая штриховка, идущая параллельно короткой диагонали ромбических граней. В результате этого поверхность кристаллов приобретает маслянистый, шелковисто-атласный блеск. Иногда возникает так называемая леденцовая поверхность, обладающая блеском, напоминающим тускло блестящую поверхность льда. При сильной коррозии грани настолько сильно изъедаются, что поверхность кристалла становится совершенно матовой.

В некоторых случаях протравленная поверхность кристалла имеет определенную структуру, в связи с чем при определенном положении по отношению к источнику света от поверхности кристалла получается интенсивный отблеск от многочисленных микроскопических гранок. Это можно наблюдать, например, на кристаллах, имеющих черепитчатую скульптуру.

Аномальное двупреломление в кристаллах алмаза

Кристаллы алмаза как вещества кубической сингонии должны быть оптически изотропными, однако в них всегда обнаруживается двупреломление.

Первые описания характера двупреломления в кристаллах алмаза появились в конце XIX в. в работах Д. Браунса, А. Малляра и В. Крукса (Brauns, 1891; Mallard, 1892; Crookes, 1897). Браунс отмечал, что им наблюдался узор двупреломления в виде полос, ориентированных параллельно ребрам октаэдра. Он сделал вывод, что двупреломление в алмазах вызвано неравномерно распределяющимися внутренними напряжениями, которые, по его мнению, возникают в результате закалки кристаллов. В подтверждение этого он указывал на двупреломление в стеклах, подвергнутых закалке. Малляр высказал предположение, что напряжения в алмазах появляются в связи с полиморфным превращением. Позднее эта точка зрения была развита Г. Фриделем (Friedel, 1924; Friedel, Ribaud, 1924). Он наблюдал внезапное изменение картины двупреломления при $t = 1885^\circ\text{C}$ и на основании этого сделал вывод, что внутренние напряжения появляются в алмазах в связи с резким изменением объема во время перехода при этой температуре одной структурной модификации в другую (см. гл. II).

Дж. Сэтон (Sutton, 1928) и А. Ф. Вильямс (Williams, 1932) считали, что внутренние напряжения обусловлены главным образом включениями

посторонних минералов. А. А. Кухаренко (1955), объясняя возникновение напряжений в кристаллах алмаза, писал: «Внутреннее напряжение в алмазе является остаточным и унаследовано от тех колоссальных давлений, которые господствовали в породе в момент кристаллизации алмаза. В период своего образования алмаз находился в равновесии с термодинамическими условиями среды и, несомненно, был изотропным. Резкое уменьшение давления при перемещении кристаллов в верхние слои земной коры и обусловило возникновение в алмазе внутреннего напряжения, равнодействующая которого направлена от центра кристалла к его поверхности. Однако само по себе равномерное напряжение не вызывает анизотропии. Причиной, вызвавшей неравномерность напряжения, могли явиться включения, которые вследствие различия в сжимаемости вещества включения и алмаза являлись своего рода «барьерами», около которых возникли более интенсивные напряжения, проявляющиеся в анизотропии. Однако этот момент отвечает только некоторым частным случаям (например, акцентации двупреломления близ включения) и не может объяснить все своеобразие анизотропии алмаза. Возникновение сильной анизотропии и характерной полосчатости двупреломляющих полей обуславливается, по-видимому, полиморфным превращением алмаза как следствием той же общей причины — изменения физико-химических условий. В результате полиморфизма возникают микродвойниковые структуры, являющиеся типичными псевдоморфозами превращения» (стр. 211). Таким образом А. А. Кухаренко присоединился к мнению Г. Фриделя и А. Малляра и развил их представления. А. Р. Ланг (Lang, 1967), описывая аномальное двупреломление в алмазах, отметил, что появление напряжений в кристаллах алмаза обусловлено разного рода дефектами: дислокациями, изменением параметров решетки, включениями, внутренними трещинами, нарушениями, вызванными пластической деформацией. При просмотре кристаллов алмазов в поляризованном микроскопе при скрещенных николях наблюдаются очень разнообразные картины, которые принято называть узорами двупреломления. Характер узоров двупреломления описывался многими исследователями (Lindley, 1937; Raman, Rendal, 1944; Ramachandran, 1946; Кухаренко, 1955; Slawson, Denning, 1955; Бартошинский, Гневушев, 1958; Denning, 1961; Tolansky, 1966; Seal, 1966; Lang, 1967). Наиболее детально проявление двупреломления в кристаллах алмазов показано в специально посвященной этому вопросу работе А. В. Варшавского (1968).

При исследовании алмазов нами было уделено большое внимание аномальному двупреломлению в их кристаллах. Изучение этого явления проводилось на пластинках, вырезанных в определенной ориентации, а также на целых кристаллах, что позволяло видеть общую картину двупреломления по всему их объему. Из всех работ предыдущих исследователей и полученных нами материалов можно сделать заключение, что аномальное двупреломление в кристаллах алмаза вызывается внутренними напряжениями, происхождение которых различно. Разнообразие узоров двупреломления обуславливается отличием внутреннего строения кристаллов, неодинаковым распределением в них дислокаций, включений, разного рода дефектов, связанных с пластической деформацией и механическими ударами.

Полосчатый узор двупреломления, отражающий зональное строение кристаллов. Кристаллы алмаза типа I часто имеют зональное строение по октаэдру (см. рис. 21). В этих кристаллах наблюдается полосчатый узор двупреломления. Наиболее отчетливо он виден в пластинках (шлифах), выпиленных через центральную часть кристаллов (рис. 56). Часто зонально-пластинчатое строение в алмазах

типа I проявляется только во внешних участках кристалла, и в этих случаях полосчатый узор виден только у края пластин.

Зоны в виде разной толщины полос выделяются более или менее четко из-за неодинаковой силы двупреломления в каждой из них. А. Р. Ланг (Lang, 1967) считает, что в зонах и на их границах возникают различной величины напряжения из-за вариаций параметров решетки от примесей, содержание которых в разных зонах неодинаково.

Полосчатые узоры двупреломления, отражающие зональное строение кристаллов алмаза, описаны в ряде работ (Lindley, 1937; Raman, Rendal, 1944; Ramachandran, 1946; Denning, 1961; Орлов, Афанасьева, 1964; Lang, 1967; Варшавский, 1968).

Полосчатый узор двупреломления, связанный с плоскостями скольжения. Пластическая деформация в кристаллах алмаза происходит путем скольжения по плоскостям $\{111\}$. В плоскостях скольжения возникают разного рода дефекты, которые создают напряжения, обуславливающие двупреломление.

По сравнению со всеми другими случаями двупреломление у плоскостей скольжения проявляется наиболее отчетливо. В кристаллах, перенесших пластическую деформацию, наблюдаются высокие интерференционные окраски. Если в кристалле имеются единичные плоскости скольжения, то хорошо видно, что яркая интерференционная окраска приурочена только к ним, и они четко выделяются на общем сером фоне. В алмазах, окрашенных в дымчато-коричневые и розово-фиолетовые цвета, всегда развито несколько систем плоскостей скольжения, пересекающихся друг с другом, поэтому в них высокие интерференционные окраски видны по всему объему.

Радиально-лучистые и полигональные узоры двупреломления, связанные с дислокациями роста. Как было показано при описании дефектов в структурах кристаллов алмаза, в некоторых из них развиты линейные дислокации, идущие из центра кристалла к поверхности граней в виде пучков лучей, расходящихся из одной точки в разные стороны (см. рис. 18). Этого типа дислокации обуславливают характерный радиально-лучистый узор двупреломления (рис. 57).

Иногда дислокации развиты в пределах какой-либо одной из пирамид роста граней $\{111\}$. В этом случае наблюдается узор двупреломления в виде одного пучка лучей (рис. 58). При рассмотрении кристалла со стороны грани, к которой направлен такой пучок дислокационных линий, у ее поверхности виден сложный полигональный узор двупреломления. Связь такого вида узоров двупреломления с линейными дислокациями роста, идущими в виде радиально-лучистых линий к поверхности граней кристалла, хорошо показана в работе А. Р. Ланга (Lang, 1967).

Звездообразные узоры двупреломления, обусловленные неравномерным распределением примесей. В некоторых алмазах наблюдаются узоры двупреломления, похожие на более или менее правильные звездообразные фигуры. Узоры этого вида выявляют пирамиды роста граней $\{100\}$. Пирамиды роста, развиваясь из центра кристалла, постепенно расширяются и затем снова сужаются, образуя объемные шестилучевые звездообразные фигуры (рис. 59). Формы этих фигур могут быть изменены (рис. 60), характер их зависит от истории развития кристалла. Аналогичные фигуры наблюдаются в синте-

тических алмазах, причем установлено, что грани $\{111\}$ и $\{100\}$ по-разному активны к захвату тех или иных примесей, в связи с чем пирамиды роста, более насыщенные примесями, выделяются в узорах двупреломления.

Крестообразные узоры двупреломления, отражающие распределение по объему кристаллов субмикроскопических включений. В некоторых алмазах в поляризованном свете при скрещенных николях наблюдается просветление в центральной части кристалла. Просветленная зона напоминает по своей форме сложную крестообразную фигуру. Сиил (Seal, 1965), изучая строение алмазов путем травления поверхности вышпеленных из них пластин, выявил, что в некоторых кристаллах в центре обнаруживаются крестообразные текстурные узоры. Позднее он установил, что в центре кристалла находятся субмикроскопические включения, вызывающие напряжения

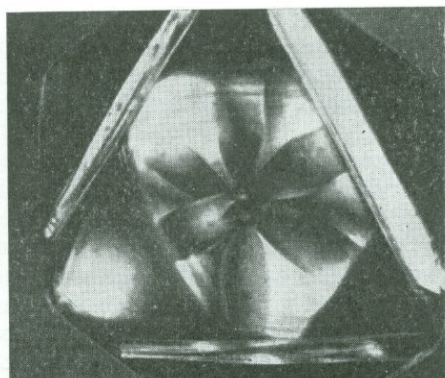
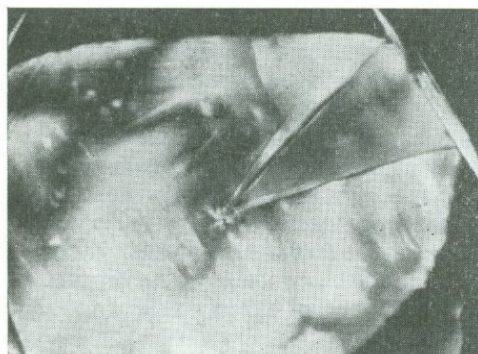
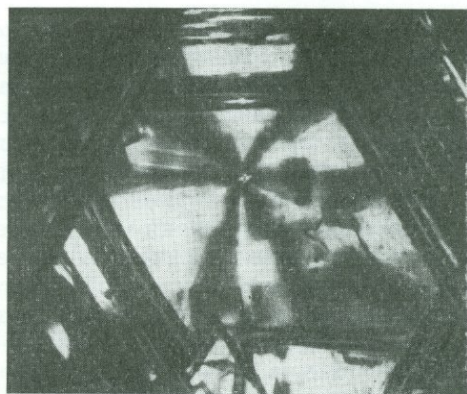
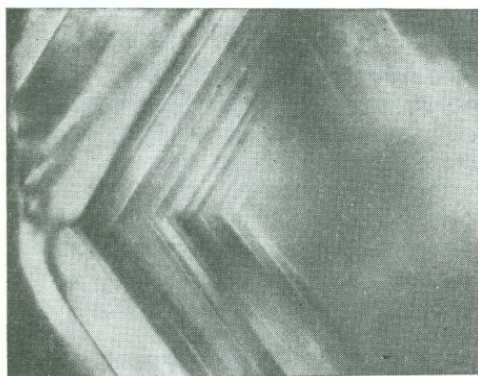


Рис. 56. Полосчатый узор двупреломления, обусловленный зональным строением кристалла алмаза типа I. Увел. 20

Рис. 57. Радиально-лучистый узор двупреломления, связанный с дислокациями, идущими от включения из центра кристалла к поверхности граней. Увел. 15

Рис. 58. Лучистый узор двупреломления. Увел. 6

Рис. 59. Звездообразный узор двупреломления. Увел. 9

(Seal, 1966) и связанное с ними двупреломление. Таким образом, появление объемных крестообразных фигур двупреломления в некоторых кристаллах связано с эпигенетическим образованием субмикроскопических включений, которые выделяются в алмазах в результате фазового распада уже после их кристаллизации. Такие включения, названные преципитатами, впервые были описаны в алмазе Шахом и Лангом (Shah, Lang, 1963).

Узор двупреломления в виде изоклин, вызванных объемными напряжениями. Интерференционные фигуры в виде изоклин, очевидно, имеются во всех алмазах, но они могут маскироваться другими узорами двупреломления и сильно искажаться. Изоклины иногда сходятся в крест и расходятся в виде ясно выраженных дуг (рис. 61). Этого вида узоры двупреломления детально описаны Э. Б. Бартошинским и М. А. Гневушевым (1958), а также А. В. Варшавским (1968).

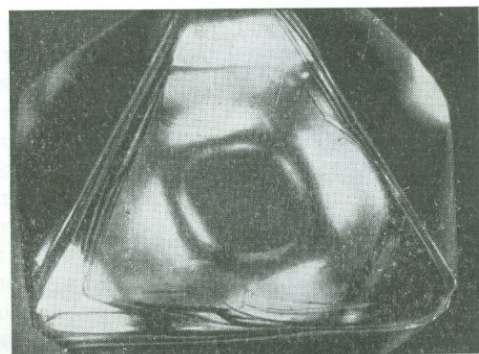
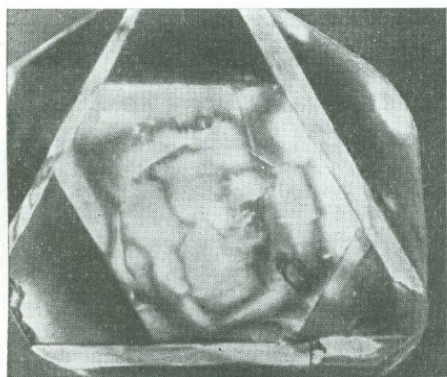
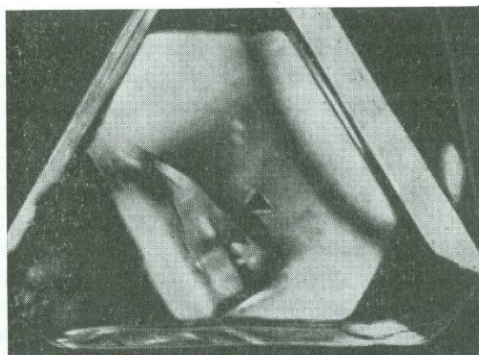
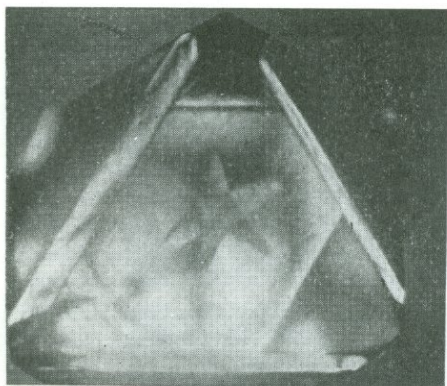


Рис. 60. Звездообразный узор двупреломления. Увел. 17

Рис. 61. Узор двупреломления, создаваемый изоклинами. Увел. 11

Рис. 62. Пятнистый узор двупреломления. Увел. 12

Рис. 63. Темный фантом октаэдрической формы, обнаруживающийся при скрещенных николях. Увел. 9

В некоторых кристаллах наблюдаются петлевидные (пятнистые) узоры анизотропии, как бы возникающие в результате сопряжения многочисленных изоклин, каждая из которых проявляется только в какой-то части кристалла (рис. 62). Природа объемных напряжений, обуславливающих эти узоры двупреломления, объясняется по-разному. Так, А. А. Кухаренко (1955), как это видно из цитаты, приведенной в начале раздела, считает, что они возникают внутри кристалла в результате резкого падения внешнего давления в среде после выноса алмазов с глубины, где внутреннее давление в кристалле было уравновешено с большим внешним давлением.

А. В. Варшавский (1968) полагает, что в подавляющем большинстве случаев объемные напряжения представляют собой суммарную величину (совокупность) напряжений, вызванных зональным распределением примесей.

Возникновение узоров двупреломления, создаваемых изоклинами, можно наблюдать на тех участках кристалла, где имеются следы механического удара, например у разбитых ребер и вершин. На этих участках сохраняются остаточные напряжения, возникающие после ударов в процессе механического дробления породы.

Узоры двупреломления в виде фантомов. Внутри некоторых алмазов при скрещенных николях наблюдаются темные «фантомы» октаэдрической (рис. 63), округлой, эллипсоидной и неправильной формы. Темные, т. е. изотропные, зоны в кристаллах могут появиться в случае, если в них существуют значительные напряжения, направленные в разные стороны. Например, в одном из октаэдрических кристаллов с шлифованными вершинами нами было установлено, что центральная часть кристалла испытывает сжатие, а внешняя — растяжение. Переходная зона между этими двумя участками, в которой напряжения практически равны нулю, изотропна и имеет характер фантома. Естественно, что «внешние формы» таких фантомов могут быть разнообразными.

А. В. Варшавским (1968) детально описаны фантомы, отражающие зональное строение кристаллов.

Как уже указывалось, в алмазах типа I наблюдается зональное неравномерное распределение примеси азота. Вхождение азота, образующего дефекты в решетке алмаза, изменяет ее параметры, поэтому в зонах с разным содержанием примеси азота возникают неодинаковые напряжения. В связи с этим в поляризованном свете обнаруживается зональное строение большинства алмазов типа I. При существенной разнице в двупреломлении отдельных зон в пластинках наблюдается полосчатый узор двупреломления, а в целых кристаллах могут появляться единичные или концентрически вписанные один в другой фантомы.

Узоры двупреломления, обусловленные включениями посторонних минералов. Узоры двупреломления, связанные с включениями посторонних минералов в алмазе, описаны многими исследователями. Они проявляются локально вокруг включений в виде темных и светлых пятен, часто образующих характерную крестообразную фигуру (рис. 64).

Узоры двупреломления, связанные с фигурами удара. При большом увеличении на октаэдрических гранях кристаллов алмазов при скрещенных николях нередко бывают видны микроскопические крестообразные фигурки двупреломления, подобные наблюдаемым у включений. В этих местах всегда находятся повреждения в виде микроскопических трещинок. Морфология этих трещинок и характер связанных с ними фигурок двупреломления детально проиллюстрированы А. В. Варшавским (1968). Отметим, однако, что его мнение о возникновении их не-

посредственно в очаге кристаллизации при соударении алмазов с другими минералами нам кажется маловероятным. Эти удары могли иметь место во время механического дробления породы, при гравитационном обогащении в отсадочных машинах, при переносе кристаллов в аллювиальном потоке и т. п.

Узоры двупреломления в алмазах типа II. В алмазах типа II не обнаруживается зонального строения по октаэдру. При травлении поверхности пластин, вырезанных из этих алмазов, наблюдается ровно протравленное гомогенное поле, поэтому в них не проявляется полосчатого узора двупреломления, связанного с зональным строением по {111}.

В некоторых пластинах, выпиленных из алмазов типа II, наблюдается характерный для них узор двупреломления (рис. 65), напоминающий мик-



Рис. 64. Узоры двупреломления вокруг включений. Увел. 10

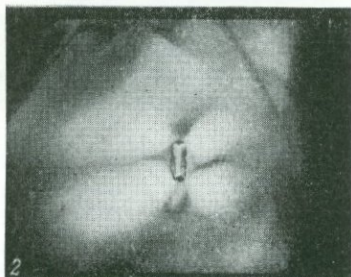


Рис. 65. Решетчатый узор двупреломления в алмазе типа II. Увел. 65



роклиновую решетку. Этот узор иногда называют «татами», так как он напоминает рисунок плетения японских соломенных ковриков, носящих это название.

А. Р. Ланг (Lang, 1967) полагает, что такого вида узор двупреломления обусловлен пластической деформацией; им установлено, что полосы узора «татами» секут зоны роста кристалла и направление их совпадает с направлением линий скольжения.

Поглощение алмазов в ультрафиолетовой области

Граница фундаментального поглощения в кристаллах алмаза с идеальной структурой была рассчитана различными методами (Herman, 1952; Sutherland, Blackwell, Simeral, 1954; Custers, Raal, 1957; Clark, 1965; Гомон, 1966 и др.).

Определено, что в идеальном кристалле алмаза граница фундаментального поглощения должна находиться в области 2200—2250 Å, как это, например, получается при расчете, исходя из ширины запрещенной зоны в структуре алмаза $E_0 = 5,6$ эв, по формуле:

$$\lambda_{\text{гр}} = \frac{h \cdot c}{E_0} = \frac{4,15 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5,6} = 2,07 \cdot 10^{-5} = 2220 \text{ Å},$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света.

Таким образом, идеально чистые, без примесей кристаллы алмаза должны быть прозрачны в ультрафиолете до 2200—2250 Å. Примеси, находящиеся в природных кристаллах алмаза, сильно влияют на поглощение их в ультрафиолетовой области. Как выяснено, основное влияние оказывает примесь азота и форма его вхождения в структуру алмаза. Алмазы с очень незначительным содержанием азота (менее 0,001%) прозрачны до 2250—2300 Å. Эти алмазы относятся к типу II по классификации Робертсона и др. (Robertson et al., 1934). Как правило, среди природных алмазов они находятся исключительно редко. Однако, как показали исследования С. Толанского (Tolansky, 1969), в некоторых месторождениях Южной Америки (трубки De Beers, Finsch и Premier) они встречаются в значительных количествах, а среди мелких кристаллов, например на трубке Премьер, составляют 90% от общей их массы.

В кристаллах алмазов, содержащих более значительную примесь азота (~ до 0,010%) в форме ассоциации двух атомов или пластинчатых сегрегаций, граница сплошного поглощения ультрафиолетовых лучей находится в интервале от 3000 до 2250 Å и положение ее определяется концентрацией азота. При увеличении содержания азота в этих формах край поглощения сдвигается в длинноволновую область. Кристаллы алмазов, обладающие такой оптической характеристикой, относятся к промежуточному типу или иногда называются алмазами смешанного типа. Они встречаются значительно чаще, чем алмазы типа II, но в целом составляют, как правило, незначительный процент от общей массы кристаллов алмаза. Среди алмазов, которые ранее по степени прозрачности в ультрафиолетовых лучах относились к алмазам промежуточного типа, встречаются кристаллы, у которых в спектрах поглощения наблюдается система линий в области 2250—2400 Å (система N 9). Предполагают, что азот в них связан с петлями дислокаций, располагающимися в {111} (Соболев и др., 1969).

Некоторые авторы предложили выделить такие кристаллы в особый третий тип алмаза (Клюев и др., 1969).

Кристаллы алмаза с относительно высоким содержанием азота (~ от 0,010 до 0,25%) в форме N_2 и сегрегаций непрозрачны для ультрафиолетовых лучей с длиной волны менее 3200—3000 Å. Они относятся к алмазам типа I, а также называются «азотными» алмазами.

В количественном отношении они резко преобладают над алмазами типа II и промежуточного типа. Сплошное поглощение, начиная с 3000 Å, со сла-

бо выраженной структурой у длинноволнового края в этих алмазах обусловлено, как полагают Е. В. Соболев и др. (1967, 1968, 1969), примесью азота, образующего непарамагнитные ассоциации двух замещающих атомов, что, по их мнению, является преимущественным состоянием азота в природных алмазах типа I.

В случае присутствия в кристаллах сегрегаций азота, последние обуславливают ступенчатого типа поглощение в области 2500—2900 Å с максимумами 2834, 2800 и 2668, 2632 Å, которое обнаруживается в случае незначительной концентрации примеси азота в форме N₂, с которым связано поглощение начиная с 3200 Å.

Вхождение азота в виде замещающих изолированных атомов обуславливает поглощение начиная с 5000 Å, которое монотонно возрастает для более коротких волн.

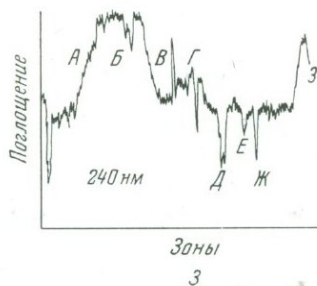
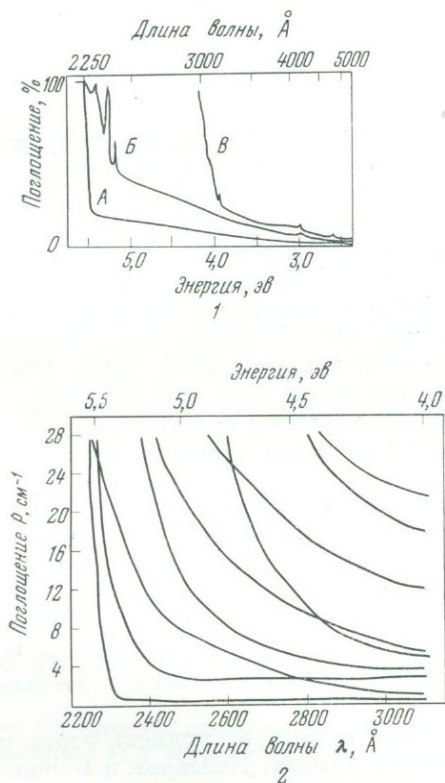


Рис. 66. Спектры поглощения алмазов в УФ-области

1: А — сплошное поглощение с $\lambda = 2250$ Å в алмазах типа Ia («безазотных»), Б — поглощение со структурой в области 2250—2400 Å (система N9), В — сплошное поглощение с $\lambda = 3000$ Å в алмазах типа Ia (Lightowers, Dean, 1965); 2 — смещение края поглощения в длинноволновую область по мере возрастания концентрации примеси азота в алмазах промежуточного типа (Орлов, Буберман, 1973); 3 — неравномерное поглощение волны с $\lambda = 240$ нм различными зонами (А—3) кристалла алмаза, имеющего зональное строение по (111) (Seal, 1969)

Если в решетке кристаллов алмаза присутствует дефект в виде предполагаемой акцепторно-донорной пары N — Al (система 415 или N 3), то с ним связана система линий, главной из которых является 4152 Å. Последняя сопровождается эквидистантно расположенными линиями с коротковолновой стороны, уже в ультрафиолетовой части спектра (3758, 3850, 3950 и 4046 Å).

На рис. 66, 1—3 приведены некоторые типичные спектры поглощения в ультрафиолетовой области для алмазов разных типов.

Кайзером и Бондом (Kaiser, Bond, 1959) установлено, что коэффициент поглощения линии 3065 Å прямо пропорционален содержанию азота и коррелируется с линиями группы А в инфракрасном спектре.

В связи с тем, что некоторые центры, ответственные за окраску алмазов, влияют и на поглощение в УФ-области, имеется определенное соотношение характера УФ-спектров поглощения с окраской кристаллов алмаза. Все природные голубые и синие алмазы прозрачны до 2250 Å, т. е. являются алмазами типа II. Желтые и зеленые алмазы, окраска которых обусловлена примесью азота в виде изолированных атомов, замещающих углерод, или центром N—Al (415 или N3), непрозрачны для лучей с длиной волны менее 3000 Å.

В кристаллах алмаза типа I, обладающих зональным строением, в пределах каждой зоны устанавливаются неодинаковые концентрации различных азотных центров, поэтому поглощение ультрафиолетовых лучей в пределах отдельных зон неодинаково (Takagi, Lang, 1964; Соболев, Ленская, Лисойван и др., 1966; Seal, 1969), что хорошо видно на рис. 66, 3. Спектр поглощения, получаемый при съемке с целого кристалла, представляет собой суммарную картину.

Поглощение алмазов в инфракрасной области

В инфракрасном спектре поглощения идеального алмаза, являющегося типичным гомополярным кристаллом, должно наблюдаться поглощение только в области 3—6 мк, обусловленное температурным колебанием атомов углерода в решетке алмаза (двухфоонное, решеточное поглощение).

Спектры поглощения в инфракрасной области в реальных кристаллах алмаза изучались многими исследователями (Sutherland, Willis, 1945; Ramanathan, 1946; Collins, Fan, 1954; Sutherland, Blackwell, Simeral, 1954; Lax, Burstein, 1955; Clark, Ditchburn, Dyer, 1956; Stephen, 1958; Kaiser, Bond, 1959; Elliott, 1960; Гомон, 1966; Соболев и др., 1964, 1965, 1966, 1968_{1,2}; 1969_{1,2} и др.).

В результате этих работ выяснен сложный характер спектров, обусловленный, кроме решеточного поглощения, различными примесными дефектами (рис. 67 и 68).

В последние годы природа большинства из наблюдаемых в спектрах поглощений линий и систем линий была интерпретирована и обсуждена в целом ряде работ. Установлена корреляция спектров поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях, а также их связь с другими свойствами алмаза.

Решеточное поглощение в области 3—6 мк (2030, 2450 и 3200 см⁻¹), естественно, наблюдается во всех алмазах и сильно изменяется в зависимости от температуры.

Большое влияние на спектры поглощения оказывает примесь азота и характер вхождения этого элемента в решетку алмаза. Кайзером и Бондом (Kaiser, Bond, 1959) установлено, что количество примеси азота коррелируется с поглощением 480, 1100, 1220 и 1280 см⁻¹. Коэффициент поглощения при 1280 см⁻¹ (7,8 мк) прямопропорционален содержанию азота: $N = 5,8 \cdot 10^{18} K_{1282}$. Эта зависимость хорошо видна на графике (см. рис. 14). Кроме того, указанные линии поглощения, относящиеся к группе Å (Sutherland et al., 1954), коррелируются с поглощением 3065 Å в УФ-спектре ($K_{1282} = 2K_{3065}$, где K — коэффициенты поглощения при соответствующих длинах волн).

Поглощение в этой области наблюдается только в алмазах типа I и промежуточных алмазах с относительно высоким содержанием азота. Е. В. Соболев и др. (1967, 1969) предполагают, что азот входит в решетку алмаза преимущественно в виде ассоциаций двух атомов, замещающих углерод, и линии поглощения с указанной частотой связаны, наиболее ве-

роятно, с этой формой вхождения азота в алмаз. Нахождение азота в решетке алмаза в форме пластинчатых сегрегаций (плателетс) обуславливает поглощение в области $1358-1378 \text{ см}^{-1}$. Частота этих линий варьирует в зависимости от размера пластинчатых образований. При средних размерах плателетс ($200-300 \text{ \AA}$) частота линии равна $1371-1372 \text{ см}^{-1}$ (Evans, Phaal, 1962; Evans, 1965), при $600-1000 \text{ \AA}$ — 1365 см^{-1} (Соболев и др., 1968).

Наблюдаемые в некоторых кристаллах линии поглощения с частотой $1010, 1100, 1175$ и 1331 см^{-1} объясняются влиянием петель дислокаций (центр $N_s(111)$), ориентированных параллельно плоскостям $\{111\}$ и вскрытых при электронно-микроскопических исследованиях (Evans, Phaal, 1962; Соболев и др., 1969).

Парамагнитные центры азота также оказывают определенное влияние на ИК-спектры алмаза; с ними связано поглощение $1050, 1100, 1130$ и 1290 см^{-1} .

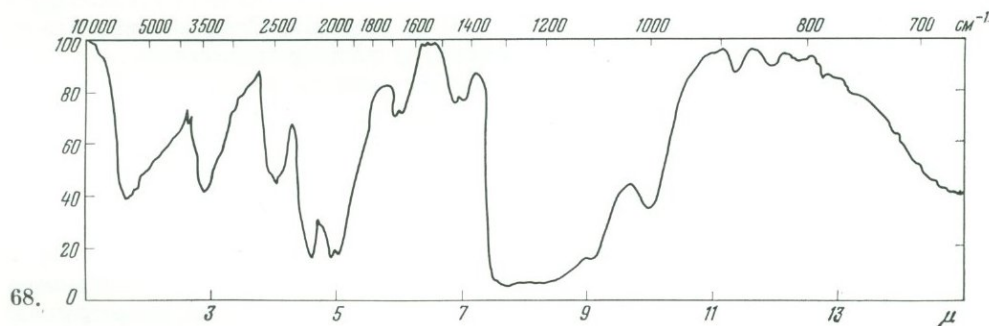
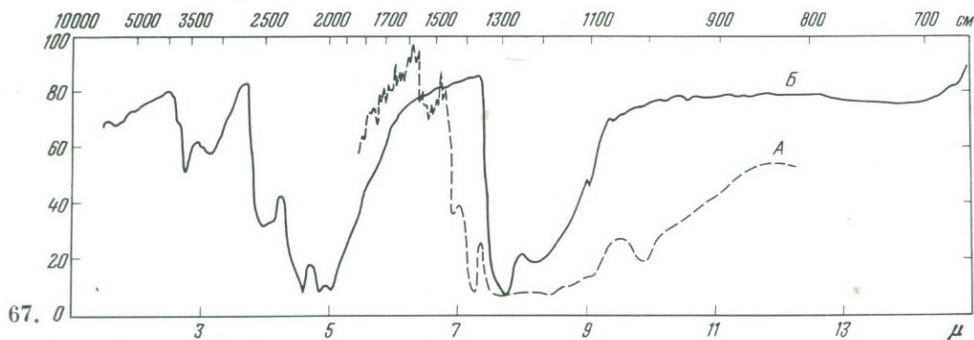


Рис. 67. Спектры поглощения в ИК-области желтого кристалла алмаза первой разновидности (А) и янтарно-желтого кубического кристалла второй разновидности (В)

Рис. 68. Спектр поглощения в ИК-области кристалла алмаза третьей разновидности

Соболев, Лисойван, 1971). Дополнительные линии поглощения наблюдаются в спектрах кристаллов алмаза, относимых к III разновидности (рис. 68). В полупроводниковых безазотных алмазах, относимых к типу IIb, наблюдается специфический спектр поглощения с рядом дополнительных линий, характерных только для этих алмазов.

Отмечается, что эти линии коррелируются с интенсивностью голубой окраски алмазов этого типа (Raal, 1957).

Е. В. Соболев и С. В. Ленская (1965) показали, что линии $1010, 1100, 1180$ и 1332 см^{-1} , как правило, сопровождаются полосой поглощения 3107 см^{-1} . По их мнению, полоса 3107 см^{-1} связана с локализованным валентным колебанием C—H.

Поглощение алмазов в видимой области и окраска их кристаллов

Теоретически идеальные кристаллы алмаза должны быть совершенно прозрачными для волн видимой части спектра. Примеси и другого рода дефекты в кристаллической структуре алмаза влияют на поглощение их в видимой области. Определенное влияние оказывают дефекты, ответственные за люминесценцию алмазов. Люминесцирующие алмазы, в спектрах эмиссии которых имеются линии 4152, 5107, 5034, 5032 и 4958 Å, сопровождаемые в длинноволновой части спектра эквидистантно расположенными линиями (с интервалом соответственно $\sim 0,08$ и $0,04$ эв), имеют в спектрах поглощения эти же главные линии, которые сопровождаются уже с коротковолновой стороны серией линий, также эквидистантно расположенных с той же разницей энергии. Эти линии поглощения, связанные с определенными центрами (см. табл. 10, гл. IV), при значительной концентрации последних влияют на окраску кристаллов, что будет показано ниже.

Совершенно бесцветные, так называемые алмазы чистой воды встречаются сравнительно редко. Как известно, в кристаллах, относимых обычно к бесцветным алмазам, наблюдается в различной степени отчетливо видимый какой-либо цветовой оттенок, который при сортировке алмазов называют «нацветом». Наряду с такими бесцветными алмазами встречаются кристаллы, имеющие слабую, но вполне отчетливую окраску, а также интенсивно окрашенные в различные оттенки желтого, зеленого, коричневого, розового и розовато-фиолетового (аметистоподобного), синего, молочно-белого, серого и черного цвета¹.

Желтая окраска кристаллов алмаза. Кристаллы алмаза, окрашенные в желтый цвет, встречаются очень часто и являются наиболее распространенными среди окрашенных алмазов. Следует различать четыре случая проявления желтой окраски в разных кристаллах.

1. Среди прозрачных алмазов обычной разновидности часто встречаются кристаллы, имеющие в различной степени выраженный желтый нацвет или же ясно окрашенные в золотистый соломенно-желтый цвет. Окраска эта распределяется по всему объему кристалла. Наблюдается вся гамма постепенного перехода от совершенно бесцветных кристаллов к ясно окрашенным.

Окрашенные в соломенно-желтый цвет и бесцветные кристаллы морфологически одинаковы; плоскогранные их формы представлены октаэдрами гладкогранными или же со ступенчато-пластинчатым характером развития граней. Однако для округлых кривогранных форм соломенно-желтых алмазов отмечается одна особенность: среди них, кроме додекаэдроидов, часто встречаются октаэдроиды. Эта особенность округлых желтых кристаллов алмаза впервые была отмечена А. А. Кухаренко (1945), который выделил октаэдроид в самостоятельный тип округлых кристаллов, полагая, что эта форма определяется некоторыми типоморфными структурными особенностями желтых алмазов, обусловленными примесью, вызывающей этого вида окраску кристаллов.

2. Несколько иная, янтарно-желтая, иногда с оранжевым или буроватым оттенком окраска, распространяющаяся на весь объем кристалла, наблюдается у алмазов, описанных в главе I под рубрикой алмазов II

¹ В литературе отмечалось, что имелся алмаз кроваво-красного цвета (Пыляев, 1896), однако нам такой окраски кристаллы алмаза не встречались ни разу, несмотря на огромный просмотренный материал; не описывались красные алмазы и другими исследователями. Очевидно, эта окраска алмаза исключительно редкая, если действительно описывавшийся Пыляевым камень являлся бриллиантом.

разновидности. Все плоскогранные кристаллы этих алмазов представлены кубами, а кривогранные — кубоидами.

3. Среди алмазов с оболочками часто встречаются кристаллы, внешняя зона которых окрашена в желтый цвет. Характер окраски оболочки несколько отличается от двух вышеописанных случаев. По тону она напоминает окраску самородной серы. Оболочки окрашены обычно неравномерно, что хорошо видно при просмотре их в поперечных сечениях: желтая окраска в них распределяется микроскопическими пятнами-сгустками.

4. От всех трех указанных случаев следует отличать желтую окраску, возникающую в результате пигментации. Иногда на кристаллах алмаза наблюдаются пигментационные пятна желтовато-бурого цвета. В случае интенсивного развития таких пятен на бесцветном кристалле алмаза последний может приобрести желтоватую окраску с отдельными темно-бурыми пятнами на разных участках граней. Эта окраска распространяется только на очень незначительный по толщине поверхностный слой.

При решении вопроса относительно природы желтой окраски алмазов сначала было сделано предположение, что она обусловлена примесью какого-либо элемента, являющегося хромофором. Выявить примесь-краситель пытались путем эмиссионного анализа и изучения кривых поглощения. Числей (Chesley, 1942) отметил, что по результатам его исследований установлена тенденция Fe и Ti присутствовать в окрашенных алмазах. При выделении разновидностей кристаллов среди алмазов, которые были отобраны им для исследования, и сопоставлении результатов, полученных при спектральном анализе каждой разновидности, становится очевидным, что этот вывод относится только к алмазам с окрашенными оболочками (разновидность IV). В соломенно-желтых прозрачных кристаллах обычных алмазов Fe выявляется реже, чем в бесцветных алмазах, а Ti обнаружен только в одном из семи проанализированных алмазов, окрашенных в этот цвет.

Нами производился спектральный анализ алмазов, имеющих окрашенную в желтый цвет наружную оболочку и бесцветное монокристаллическое ядро. Из результатов анализа было выявлено, что желтая оболочка обогащена Fe по сравнению с бесцветным ядром кристалла (см. гл. III).

Аналогичные результаты были получены для подобных алмазов из трубки «Мир» М. А. Гневушевым и др. (1961), сделавшими вывод, что желтая окраска этих алмазов обусловлена примесью Ti^{4+} и Fe^{3+} . Ими же были изучены спектры поглощения желтых алмазов. Кривые поглощения у различных кристаллов оказались неоднотипными. Указанные исследователи сделали вывод, что общая форма кривой первого типа, с четко выраженным краем поглощения около 400—410 мкм с небольшими характерными максимумами с длиной волны $\lambda = 415, 450$ и 480 мкм, позволяет предположить, что хромофором в этом случае является Fe^{3+} . Форма кривой второго типа с сильным максимумом в области 450—480 мкм и одним слабым максимумом в области 660 мкм, по их мнению, обуславливается присутствием Ti^{4+} . Характер кривой третьего типа с краем полосы поглощения около 440 мкм и вторым слабым максимумом в области 630—650 мкм у некоторых кристаллов, как они считают, обуславливается одновременным присутствием Fe и Ti.

Вывод о том, что в желтых алмазах красителем являются Fe или Ti, недостаточно обоснован и, очевидно, неверен. Обогащение Fe и Ti устанавливается только в пределах окрашенных оболочек у алмазов IV разновидности (coated diamonds), причем независимо от того, в какой цвет они окрашены. Как известно, оболочка содержит большое количество микроскопических включений, природа которых точно неизвестна, но возможно, что Ti и Fe входят в их состав.

По результатам химических анализов обычных кристаллов алмаза, окрашенных в желтый цвет, не устанавливается обогащение их Fe и Ti по сравнению с бесцветными алмазами. Интерпретация кривых поглощения желтых алмазов на основании сравнения их характера с кривыми поглощения, известными для силикатов, окрашенных Fe и Ti, как это сделано М. А. Гневушевым и др. (1961), не выдерживает критики, так как алмаз является ковалентным минералом и его нельзя сравнивать с силикатами, имеющими ионные структуры.

В последние годы выяснено, что желтая окраска алмазов обусловлена разными дефектными центрами. Желтую окраску могут вызывать центры [N — Al] (система N3 или 415), [N] (азот в парамагнитном состоянии), N3 и N4 (сдвоенные атомы азота в ассоциации с вакансиями) и NV (азот + вакансия).

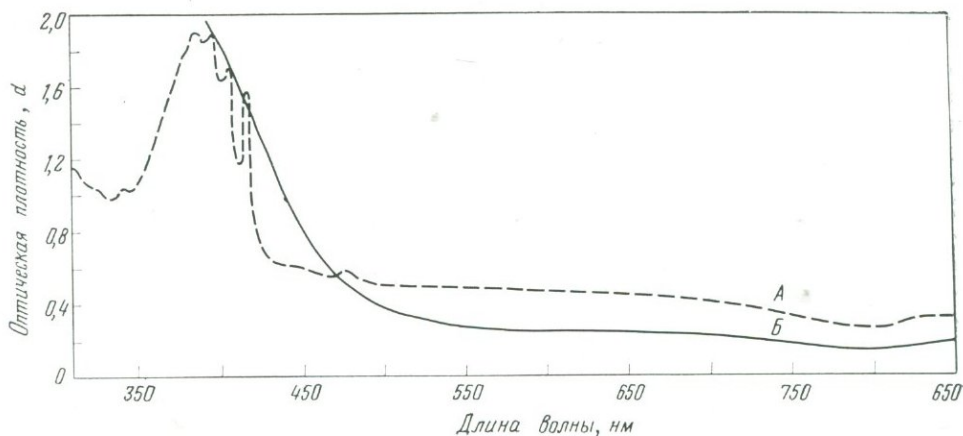


Рис. 69. Кривые поглощения алмазов в видимой области

А — соломенно-желтый кристалл первой разновидности (окраска связана с системой линий поглощения N3); Б — янтарно-желтый кристалл второй разновидности (окраска вызвана дефектными центрами, создаваемыми атомами азота, изоморфно замещающими углерод)

Среди алмазов I разновидности в подавляющем большинстве случаев соломенно-желтая окраска связана с дефектом, вызываемым донорно-акцепторной парой N — Al. В спектрах поглощения этих алмазов наблюдается система линий, главной из которых является 4152 Å (рис. 69). В некоторых случаях дополнительно может влиять и парамагнитный центр, который, как правило, присутствует в подчиненных количествах. В алмазах типа Ib, встречающихся редко среди природных кристаллов, парамагнитные центры присутствуют в относительно повышенных концентрациях. В очень редких случаях на окраску влияют центры N3, N4 и NV.

В кристаллах II разновидности центры N — Al отсутствуют. Для них характерно повышенное содержание парамагнитного азота, который определяет их янтарно-желтую окраску, а в случае, если в них присутствует центр S₁, индуцирующий желтую люминесценцию, последний может оказывать дополнительное влияние на окрашивание кристалла.

В кристаллах IV разновидности, имеющих оболочки желтого цвета, в пределах последних фиксируются относительно повышенные содержания азота, находящегося в парамагнитном состоянии. Однако в отличие от двух предыдущих случаев, азот в этой форме распределяется по объему внешней зоны (оболочки) неравномерно, в виде сгустков, что устанавливается по

характеру спектров ЭПР. В связи с последним обстоятельством, как описывалось выше, желтая окраска в пределах оболочки визуально проявляется в виде микроскопических пятен.

Желтая окраска, связанная с пятнами пигментации, резко отличается от описанных выше случаев и ее появление обусловлено отжигом зеленых пятен пигментации, природа которых подробно рассматривается ниже при описании окраски алмазов в зеленый цвет.

Зеленая окраска кристаллов алмаза. Можно выделить три случая проявления зеленой окраски в кристаллах алмаза.

1. В некоторых месторождениях встречаются обычные прозрачные кристаллы, окрашенные по всему объему в бутыльно-зеленый цвет. Плоскогранные формы этих алмазов представлены октаэдрами и кубами.

2. Оболочки алмазов IV разновидности часто бывают окрашены в различного тона желто-зеленый и зеленый цвет, вплоть до темно-зеленого, почти черного. Обычно эти оболочки непрозрачны и окраска в пределах оболочки распределяется неравномерно, иногда зонально, что видно в поперечном сечении на сколах.

3. Во всех месторождениях в различных количествах по отношению к общей массе кристаллов встречаются кристаллы алмаза, на которых наблюдаются зеленые пятна пигментации. Чаще всего на кристаллах имеются единичные пятна, но в некоторых случаях пятна почти сплошь покрывают поверхность кристалла, и он становится непрозрачным и совершенно темным. Такую интенсивную пигментацию иногда образно называют «зеленой кожей», так как она окрашивает только поверхностный слой кристалла.

Зеленые прозрачные кристаллы, окрашенные по всему объему, встречаются сравнительно редко. В литературе нет никаких данных относительно спектров их поглощения. Среди алмазов с оболочками (coated diamonds) зеленые кристаллы, наоборот, встречаются очень часто. Однако в них окрашены только сами непрозрачные оболочки, переполненные микроскопическими включениями, что затрудняет съемку спектров. На основании исследования синтетических алмазов, в которых в зависимости от содержания примеси азота окраска изменяется от желтого до зеленого цвета, в настоящее время полагают, что зеленая окраска в природных алмазах также вызвана азотом, находящимся в парамагнитном состоянии, т. е. в виде изолированных атомов, замещающих атомы углерода. Зеленый цвет появляется при более высокой концентрации примеси азота в этой форме, чем в желтых алмазах.

Относительно образования зеленых пятен на поверхности кристаллов алмаза высказано две точки зрения. Согласно одной из них, зеленая окраска возникает в результате воздействия на алмазы природного радиоактивного излучения, согласно другой — поверхность их окрашивается некоторыми элементами, диффундирующими в поверхностный слой граней.

Опишем подробнее характер поверхностной пигментационной окраски алмазов. Зеленая пигментация наблюдается на поверхности граней всех равновидностей кристаллов алмаза, а также их поликристаллических образований (борт, баллас и карбонадо). Зеленые пятна, обычно размером не более 0,5 мм, имеют округлую форму. Когда их много и они сливаются друг с другом, образуются более крупные пятна различной формы. Окрашенный слой имеет толщину порядка 0,02 мм, причем он находится на некоторой глубине от поверхности. При обработке алмазов в любых кислотах, включая плавиковую, пятна пигментации не уничтожаются.

Интенсивность окраски пятен неодинаковая, наблюдаются пятна от едва заметного зеленого цвета до почти черного (зелень просматривается только на просвет, при освещении ярким пучком света). У темных пятен

интенсивность окраски неравномерная: в центре пятна окраска темная, как бы черная. К периферии она постепенно просветляется. Форма пятен и их расположение не зависят от симметрии граней. Кроме пятен, наблюдается в виде фона как бы размазанная с неправильными контурами зеленая окраска на отдельных участках граней или по всей поверхности кристалла. Если на кристалле имеются трещинообразные каналы травления, то иногда наблюдается, что устье этих каналов сплошь окрашено в зеленый цвет, а отдельные пятна имеются и внутри кристалла на стенках канала. Бывают такие случаи, когда вокруг прозрачных бесцветных включений образуются трещины, некоторые из которых имеют выход на поверхность кристалла. Зеленые пятна проявляются на стенках этих трещин или непосредственно у включения, в связи с чем может создаваться впечатление, что само включение окрашено в зеленый цвет.

Чаще всего наблюдаются единичные пятна, которые не отражаются на окраске всего кристалла. Алмазы с многочисленными пятнами, интенсивно окрашивающими кристалл, встречаются сравнительно редко.

Точных сведений о количестве пятнисто-окрашенных кристаллов алмаза в зарубежных месторождениях нет. В монографии А. Ф. Вильямса (Williams, 1932) указывается, что такие алмазы встречаются в трубке «Форест», «Кроун» и других кимберлитовых трубках, а также в россыпях Южной Африки (Клейнзес, Намакваленд и др.). Известно, что все алмазы, найденные в золотоносных конгломератах Витватерсранда, имеют поверхностную зеленую окраску. Аналогичные кристаллы встречаются среди алмазов из россыпей Берега Слоновой Кости, Намибии, Сьерра-Леоне, Китая, Бразилии и Венесуэлы. Среди бразильских алмазов находятся очень сильно пигментированные зелеными пятнами кристаллы, которые выглядят совершенно темными, и лишь на просвет выявляется пятнистый характер их окраски.

В отечественных месторождениях изредка подобные кристаллы встречаются среди алмазов Урала. На Урале пигментированные единичными пятнами алмазы встречаются очень часто, составляя в некоторых районах значительную долю от общего числа кристаллов.

Среди алмазов из кимберлитовой трубки «Мир» кристаллы с зелеными пятнами встречаются редко. В трубке «Айхал» и некоторых других находится немало алмазов с ясным зеленым оттенком, обусловленным пигментацией. Пигментированные зелеными и бурыми пятнами кристаллы находятся в россыпях Приленской и Анабарской областей, а также среди алмазов, извлеченных из неогеновых россыпей на Украине.

А. А. Кухаренко (1955), исследуя уральские алмазы, высказал предположение, что зеленая пигментация возникает в результате диффузии в поверхность кристаллов алмазов Ni или Cu.

Описывая химический состав якутских алмазов, М. А. Гневушев и Я. М. Кравцов (1960), сравнивая результаты спектрального анализа специально отобранных после раздробления кристалла осколков с зелеными пятнами и внутренней бесцветной части кристалла, отметили, что окрашенная поверхностная часть кристалла обогащена Fe по сравнению с бесцветной частью. На основании этого они сделали вывод, что предположение о диффузии в поверхностный слой граней пигментирующего вещества более подтверждается их исследованиями, чем точка зрения о радиоактивной природе зеленой окраски.

В 1966 г. вышла в свет небольшая заметка Мейера и др. (Meyer et al., 1966), в которой авторы описывают результаты исследования пятнисто-окрашенных с поверхности в зеленый цвет кристаллов алмаза из россыпей Берега Слоновой Кости. Они установили, что при исследовании характера

отражения рентгеновских лучей, сфокусированных на зеленое пятно, обнаруживаются, помимо обычных пятен, характерных для алмазов типа I, также термические диффузионные пятна необычной интенсивности. Кроме этого, они выявили относительное увеличение постоянной решетки в окрашенном участке кристалла.

В связи с тем, что при искусственном облучении алмазов, вызывающем зеленую окраску, у обработанных алмазов наблюдается увеличение постоянной решетки и появление сильных термических диффузионных пятен, авторы сделали вывод, что зеленая пятнистая окраска на алмазах из Берега Слоновой Кости появилась в результате природного радиоактивного облучения.

К этому же заключению пришел Раал (Raal, 1969), изучивший окрашенные с поверхности в зеленый цвет алмазы из золотого рудника (Витватерсранд). Свой вывод он основывает на тождественности спектров μt поглощения зеленых природных алмазов и алмазов, искусственно окрашенных в зеленый цвет путем облучения до и после отжига, в результате которого в спектре поглощения появляется характерная полоса с центром при 2,6 эв. После облучения в спектрах поглощения алмазов появляется полоса с центром при 1,7 эв. При нагревании облученных кристаллов до 500° С эта полоса может полностью исчезнуть, при этом появляется поглощение при 2,6 эв. При более низкой температуре отжига поглощение при 1,7 эв исчезает частично, и в зависимости от степени отжига проявляется полоса с центром при 2,6 эв. Характер спектров поглощения природных зеленых алмазов из золотого рудника (рис. 70) и изменение их окраски при нагревании свидетельствуют, по мнению Раала, о том, что они подвергнуты естественному облучению и некоторые из них после этого в какой-то момент были нагреты до температуры не выше 500° С.

Аргументация, приведенная авторами двух рассмотренных статей, и их выводы весьма убедительны, но следует обратить внимание на ряд фактов, которые трудно объяснить с их точки зрения.

Во-первых, трудно представить, как возникает пятнистая, в виде четких округлых пятен окраска в результате естественного радиоактивного облучения. Приходится предполагать, что излучение было дифрагмировано и в виде луча направлено в одну или несколько точек на алмазе. Непонятно, каким образом могло воздействовать природное излучение, чтобы вызвать пигментацию каверн и трещинообразных каналов в виде «затеков» по ним окраски внутрь кристалла. Трудно представить также образование пятен на стенках сильно сомкнутых трещин, уходящих глубоко внутрь кристалла.

Объяснение образования пигментации процессом диффузии в поверхность кристаллов каких-то элементов, с нашей точки зрения, больше подтверждается характером ее развития.

Можно более или менее определенно выяснить, когда образуется пигментация. Так, например, среди природных алмазов встречаются кристал-

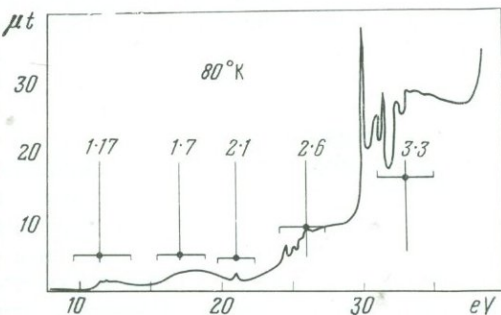


Рис. 70. Кривые поглощения в видимой области кристалла алмаза, пигментированного с поверхности зелеными пятнами (Raal, 1969): проявлена система линий GR—1

лы с матовой корродированной поверхностью. Коррозия этих кристаллов происходит при автотеморфических процессах, протекающих в кимберлитах. Температура этих процессов, очевидно, не превышает 500°C . Встречаются кристаллы, на матовой корродированной поверхности которых находятся зеленые пятна пигментации, образовавшиеся явно после процесса коррозии, так как иначе они были бы уничтожены. Кроме этого, известно, что зеленые пятна меняют свою окраску на бурую при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$, следовательно, зеленая пигментация не могла происходить при более высокой температуре. На основании этого можно думать, что пигментация алмазов происходит после изменения первичных минералов кимберлита в процессе автотеморфизма, когда некоторые элементы (Ni, Cu и др.) освобождаются из них и находятся в растворе. Возможность диффузии некоторых чуждых элементов в самые верхние слои кристаллов алмаза подтверждается результатами исследования распределения в них примесей по объему кристалла, а также экспериментальными работами. При описании химического состава алмазов в главе III было показано, что наружный слой кристаллов относительно обогащен примесью некоторых элементов: Si, Na, La, Cu, Mn и Cr.

Обогащение самого верхнего слоя ($\sim 5\text{ мк}$) этими элементами, вероятнее всего, обусловлено диффузией, так как это наблюдается не только у плоскогранных кристаллов, но в округлых формах их растворения. А. В. Бочко были проведены опыты по диффундированию в поверхность кристалла алмаза Ni из расплава при высоком давлении. В результате алмаз был окрашен в зеленый цвет, близкий по тону зеленой окраске природных пигментированных алмазов. Известно, что в поверхностный слой кристаллов алмаза можно диффундировать Co и B, что приводит к окрашиванию алмазов в синий цвет.

Безусловно, еще много неясного в объяснении зеленой пигментации как с одной, так и с другой точки зрения. Если она образуется в результате диффузии каких-то элементов или соединений в самый поверхностный слой кристаллов, то возникает вопрос, каким образом наряду с как бы размазанной по поверхности граней бледной зеленой окраской, появляются отдельные интенсивные округлые пятна. Возможно, это обусловлено тем, что они приурочены к каким-то центрам, представляющим собой выходы дислокаций и другие дефекты в структуре. Если пигментация алмазов возникает в результате их естественного облучения, то необходимо объяснить локальное воздействие его только на отдельные участки граней. Как известно, в кимберлитах не выявлено присутствие радиоактивных минералов, которые могли бы воздействовать на алмазы, но тем не менее в некоторых трубках встречается много пигментированных алмазов. В конгломератах Витватерсранда имеются радиоактивные минералы, которые могли оказать воздействие на алмазы и окрасить их, если они находятся в контакте с ними.

В заключение по этому вопросу можно отметить, что природа пигментации алмазов еще окончательно не выяснена. Во всяком случае, совершенно ясно, что это эпигенетическая окраска, возникающая уже после процессов растворения, травления и коррозии кристаллов алмаза при сравнительно низких температурах.

Кроме зеленых пятен, на алмазах наблюдаются желтовато-бурые и темно-коричневые, почти черные пятна, внешне совершенно тождественные зеленым пятнам. Иногда зеленые и бурые пятна видны на одном кристалле. Известно, что при отжиге кристаллов, искусственно окрашенных в зеленый цвет, окраска меняется, и они становятся красновато-коричневыми.

Проведенные нами опыты показали, что при нагревании природных алмазов с зелеными пятнами последние при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ меняют свой цвет

и становятся бурными. Очевидно, бурые пятна на природных алмазах представляют собой измененные в результате нагревания зеленые пятна пигментации. Как было обсуждено выше, зеленые пятна на алмазах образуются, вероятно, в период развития процесса автометаморфизма кимберлитов при температурах не выше 500°C .

Среди алмазов из кимберлитовых месторождений нами наблюдались кристаллы только с зелеными пятнами. На алмазах из россышных месторождений наблюдаются зеленые и бурые пятна (Урал, Приленская область в Якутии, Бразилия и др.). Как правило, эти россышные месторождения находятся в алмазоносных областях, в которых известны вторичные источники, представленные метаморфизованными кластическими породами. На основании этого можно сделать предположение, что изменение зеленых пятен в бурые происходит при метаморфизме древних россышей. Таким образом, пигментированные алмазы в данном случае являются своеобразным геологическим термометром, определяющим температуру процесса метаморфизма.

Синяя и голубая окраска кристаллов алмаза. Среди природных алмазов кристаллы, окрашенные в синий или голубой цвет, находятся исключительно редко. Из литературных данных известно, что они встречаются в Южной Африке в трубке «Премьер» (Custers, Raal, 1957); о нахождении их в других месторождениях нет никаких сведений. Известный темно-синий исторический алмаз «Хопе» был найден в Индии в районе Голконды, на основании этого можно предполагать, что синей окраски кристаллы находились и среди индийских алмазов.

Интересной особенностью голубых и синих алмазов является то, что они все относятся к типу Пб, т. е. к чистым «безазотным» алмазам, поглощение ультрафиолетовых лучей у которых начинается только с $\lambda = 2250 \text{ \AA}$. В инфракрасном спектре поглощения этих алмазов наблюдаются характерные линии, которые коррелируются с интенсивностью окраски. Все они обладают электропроводностью (полупроводники) и обнаруживают сильную специфическую фосфоресценцию после облучения коротковолновым ультрафиолетом (Custers, 1952; Raal, 1965). Известен факт, что был найден один кристалл алмаза, одна половина которого была окрашена в голубой цвет, а другая была бесцветной. Сопротивление в окрашенной части кристалла равнялось 65 ом/см , в бесцветной половине — $3,6 \cdot 10^5 \text{ ом/см}$ (Bell, Leivo, 1958).

Относительно происхождения синей и голубой окраски природных алмазов никаких определенных данных нет. Экспериментально установлено, что при искусственном допировании кристаллов алмаза бором они окрашиваются в синие тона и становятся полупроводниками. Некоторые исследователи на основании этого предполагают, что в природных синих алмазах окраска также вызвана бором. Однако присутствие бора устанавливалось нами, а также другими исследователями при эмиссионных анализах в бесцветных алмазах. Следовательно, примесь бора в кристаллах алмаза не всегда влияет на их окраску, что может быть связано с его положением в решетке алмаза.

Так как все природные синие и голубые алмазы обладают свойствами полупроводников, можно было бы предположить, что синяя и голубая окраска у природных алмазов вызвана естественным допированием кристаллов алмаза бором уже после их кристаллизации. Однако все синие алмазы относятся к типу П, следовательно, необходимо сделать вывод, что в природе внедрение бора происходило только в некоторые безазотные алмазы. Этот факт, конечно, трудно объяснить, поэтому само предположение о возникновении синей окраски у природных алмазов в результате эпиге-

нетического внедрения в их структуру бора становится сомнительным. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Розово-лиловая и дымчато-коричневая окраска кристаллов алмаза. Среди алмазов встречаются кристаллы, окрашенные, подобно кварцу, в коричневато-дымчатый цвет, а также розовато-лиловые, напоминающие бледноокрашенные аметисты. Нередко находятся кристаллы смешанной окраски, на которых некоторые участки окрашены в фиолетовый цвет, а остальная часть — в различной степени интенсивности дымчатый тон. Такие кристаллы встречаются среди алмазов из трубок «Мир», «Удачная», «Айхал», а также россыпей Якутии. На Урале лиловые кристаллы не находятся, но розовато-дымчатые вплоть до темно-коричневых с лиловым отливом алмазы встречаются часто. Окрашенные в эти цвета кристаллы находятся также среди алмазов из зарубежных

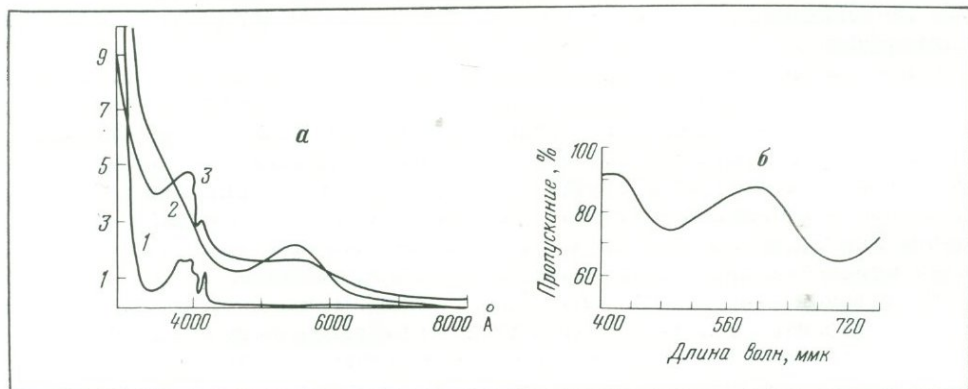


Рис. 71. Кривые поглощения алмазов в видимой области

а — бесцветного (1), розовато-лилового (2) и светло-розового (3) кристаллов (Custers, 1957—1958); б — фиолетового кристалла из трубки «Мир» (Гневушев и др., 1961)

месторождений, а в некоторых из них они составляют значительный процент от общей массы кристаллов.

В 1958 г. были опубликованы статьи Раала (Raal, 1958) и Кастерса (Custers, 1957—1958), в которых приводятся спектры поглощения фиолетовых кристаллов алмаза из африканского месторождения (рис. 71). Оба автора пишут, что у этих алмазов в отличие от других наблюдается полоса поглощения в области 550 м.м.к, что, по их мнению, связано с примесью марганца, так как присутствие его установлено ими в этих алмазах спектральным анализом. Раал и Кастерс сделали вывод, что фиолетовая окраска алмазов обусловлена примесью Mn^{3+} .

Несколько позднее работ Раала и Кастерса розовато-лиловые алмазы из кимберлитовой трубки «Мир» исследовались М. А. Гневушевым и др. (1961). В их работе приводится кривая поглощения этих кристаллов, и, как видно на рис. 71, в спектре якутских алмазов максимум поглощения находится в области 590 м.м.к. Авторы сообщают, что спектральным анализом во всех исследованных фиолетовых кристаллах ими установлено железо, но интенсивность окраски не связана с его содержанием, поэтому они считают, что железо не является причиной окраски розовато-лиловых алмазов. Ими сделан вывод, что природа окраски этих алмазов невыяснена. Однако ссылаясь на ранее высказанное мнение А. А. Кухаренко (1955) относительно природы окраски дымчатых уральских кристаллов алмаза, они допускают,

Т а б л и ц а 13

Содержание Mn в окрашенных и бесцветных алмазах по данным нейтронно-активационного анализа

Цвет	Содержание Mn	Месторождение
Желтый	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	Трубка «Мир», Якутия
Розовато-лиловый	Не обн.	То же
Бесцветный	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	Трубка «Айхал», Якутия
Дымчатый	$(2,0) \cdot 10^{-6}$	То же
Дымчатый, темно-коричневый	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	Урал
То же	$(1,6 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	»
Бесцветный с желтым оттенком	$(1,35 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	Африка
Бесцветный с дымчатым оттенком	$(1,58 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	»
Бесцветный	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	»

Данные о результатах нейтронно-активационного анализа взяты из работы П. И. Кодочигова, М. П. Глазунова и И. В. Меднис (1966) и Ю. Л. Орлова, П. И. Кодочигова и др. (1967).

что розовато-фиолетовая окраска может быть вызвана присутствием тонкодисперсного графита.

Проведенное нами сравнительное исследование розовато-лиловых алмазов из трубки «Мир» и «Айхал», а также из африканских месторождений показало их полную тождественность как в отношении окраски, так и характера скульптур, наблюдаемых на их гранях. Все эти кристаллы независимо от месторождения имеют признаки интенсивной пластической деформации. Изучение состава примесей в розовато-фиолетовых алмазах из трубки «Мир» и «Айхал», а также зарубежных месторождений методом эмиссионного и нейтронно-активационного анализов выявило, что в алмазах из разных месторождений примесь железа и марганца устанавливается в розовато-лиловых кристаллах в различных количествах, причем содержание их в этих алмазах не превышает содержаний в бесцветных, желтых и других алмазах (табл. 13). В связи с этим полагать, что железо или марганец (как это сказано в статьях Раала и Кастерса) являются примесями, определяющими окраску в розовато-лиловых алмазах, нет оснований. Имеются вполне определенные признаки того, что окраска этих алмазов является эпигенетической и не обусловлена примесью какого-либо элемента. Об этом свидетельствует характер распределения окраски по объему кристалла.

На всех без исключения розовато-лиловых кристаллах алмаза наблюдаются линии скольжения на плоскостях $\{111\}$ и на комбинационных поверхностях, образованных кромками наслаивающихся друг на друга октаэдрических пластин роста, а также и на кривогранных поверхностях развития, в случае их развития на месте комбинационных поверхностей или же ребер октаэдра. Линии на гранях $\{111\}$, как правило, сопровождаются треугольными фигурками травления, вытягивающимися в виде цепочки вдоль этих линий. При вращении розовато-лиловых кристаллов на их гранях можно увидеть отдельные розовато-лиловые полосы, приуроченные к линиям скольжения, а между окрашенными полосами бесцветные участки. Таким образом, определенно устанавливается, что розовато-лиловая окраска приурочена только к плоскостям скольжения. Это особенно хорошо видно, когда проявлена только одна система скольжения. В не-

которых случаях на кристалле бывает развита одна или две линии скольжения, и при этом отчетливо видны соответственно одна или две розовато-лиловые полосы на гранях $\{111\}$. При наблюдении в направлении перпендикулярном плоскостям скольжения, кристалл кажется равномерно окрашенным по всему объему в розовато-лиловый цвет. Можно сделать вполне определенный вывод, что розовато-лиловая окраска алмазов связана с дефектами, приуроченными к плоскостям скольжения, и образуется уже после кристаллизации в результате развития пластической деформации.

Среди алмазов встречаются дымчатые, дымчато-коричневые кристаллы, окрашенные по всему объему или в отдельных участках. В интенсивно окрашенных дымчатых кристаллах иногда просматривается лиловый оттенок, что свидетельствует о наличии в них розовато-лиловой окраски, маскирующейся более интенсивной дымчатой окраской. Розовато-лиловый оттенок в дымчатых кристаллах проявляется только в тех случаях, когда на гранях кристалла отчетливо видны линии скольжения. Чаще встречаются дымчатые кристаллы без видимых линий скольжения на гранях и без розовато-лилового оттенка. Если из таких кристаллов выпилить пластины и исследовать их в микроскопе, то можно увидеть полосчатый характер окраски, как и в случае с розовато-лиловыми кристаллами. Хотя линий скольжения на поверхности граней этих кристаллов не наблюдается, они отчетливо видны в пластинах в пределах окрашенной части кристалла. Спектральным, а также нейтронно-активационным анализами не устанавливается какого-либо отличия химического состава дымчатых алмазов от бесцветных. На основании этого характера распределения дымчато-коричневой окраски можно сделать вывод, что она также возникает эпигенетически и не связана с примесью каких-либо элементов, захватывающихся во время роста.

Природа дефектов, возникающих на плоскостях скольжения, еще определена не выяснена. Безусловно, что в плоскостях скольжения образуются дислокационные нарушения, в некоторых случаях происходит разрыв валентных связей и образуются структурные дефектные центры. Поглощение света этими дефектами может вызывать розовато-лиловую и дымчатую окраску кристаллов в плоскостях скольжения.

Молочно-белая, серая и черная окраска кристаллов алмаза. Алмазы IV разновидности, имеющие оболочки, не окрашенные в желтый или зеленый цвет, обычно выглядят мутноватыми и имеют как бы серовато-молочную окраску. В некоторых случаях молочно-белая мутноватость наблюдается в балласах. Такая мутноватость вызвана, очевидно, какими-то микроскопическими внутренними дефектами в строении кристалла алмаза.

Очень редко встречаются совершенно молочно-белые непрозрачные алмазы. Нам пришлось видеть только один такой кристалл из уральских россыпей, имевший форму октаэдроида, но, к сожалению, детально исследовать его не представилось возможности. Среди алмазов из других месторождений подобные кристаллы нами не находились.

Серого цвета алмазы встречаются часто. Как правило, сероватость появляется при наличии многочисленных микроскопических темных включений в поверхностной зоне кристалла. Такие включения часто переполняют внешние зоны в кристаллах III и IV разновидностей, а также в балласах. В зависимости от количества включений эти разновидности алмаза могут быть светлыми, серыми, темно-серыми и совершенно черными.

Иногда включения графита в большом количестве присутствуют в бесцветных алмазах. При большом их скоплении эти кристаллы также приобретают серый или черный цвет.

Исключительно редко встречаются черные (гематитоподобные) алмазы, в которых не видно включений, но они интенсивно окрашены в черный цвет по всему объему. Возможно, что эта окраска вызвана частичным изменением структуры кристалла и выделением в нем тонкодисперсных частичек графита, невидимых даже при больших увеличениях в микроскопе.

Смешанная окраска кристаллов алмаза. Иногда встречаются кристаллы алмаза смешанной окраски. Как уже отмечалось, дымчато-коричневую и розовато-лиловую окраску можно наблюдать в одном кристалле одновременно.

Бывают случаи, когда пластическая деформация развивается в желтых кристаллах, и в связи с этим у них появляется специфический оттенок: при вращении кристалла в некоторых положениях виден зеленоватый отлив. При более интенсивном развитии пластической деформации, связанная с ней дымчатая окраска в этих кристаллах как бы сливается с желтой и они становятся зеленовато-бурыми.

Зеленая и бурая поверхностная пигментация может быть развита как на бесцветных, так и на окрашенных в различный цвет кристаллах алмаза, что создает сложную смешанную окраску.

Люминесценция алмазов

Среди алмазов часто встречаются кристаллы, люминесцирующие под воздействием ультрафиолетовых, катодных, рентгеновских и γ -лучей, при облучении быстрыми частицами, а также при нагревании и под влиянием разности потенциала электрического заряда.

При различном возбуждении алмазы обнаруживают разное свечение как по интенсивности, так и по спектральному составу. Алмазы, люминесцирующие под воздействием одного вида возбуждения, могут не обнаруживать свечения под воздействием другого вида возбуждения.

Фотолюминесценция. Наиболее детально исследовалась фотолюминесценция алмазов, т. е. свечение при облучении ультрафиолетовыми лучами. Для возбуждения фотолюминесценции пользуются различными источниками ультрафиолетовых лучей (лампы ПРК-2, ПРК-4, ГОИЛ, В-2, ГСВД, СВДШ-250 и др.), применяя обычно фильтр УФС-3, дающий максимум излучения в области 3650 Å. Для проведения некоторых специальных исследований пользуются и другими фильтрами. При облучении ультрафиолетовыми лучами алмазы могут светиться голубым, синим, желтым, желто-зеленым, розовым, оранжевым, оранжево-красным и голубовато-белесым, иногда почти белым светом.

Спектры фотолюминесценции описывались и систематизировались во многих работах (Mani, 1944; Nayar, 1941; Bishui, 1950; Przi Bram, 1953; Dyer, Matthews, 1958; Anderson, 1962; Clark, Thomson, 1964; Гомон, 1966 и др.).

В алмазах, светящихся синим цветом, излучение происходит главным образом в интервале между 4150 и 5000 Å (рис. 72, а), однако иногда очень слабый фон фиксируется и далее до 8300 Å. В электронном спектре эмиссии при комнатной температуре выделяется головная линия 4156 Å, положение которой и ширина несколько изменяются в зависимости от температуры (4152 Å при $t = 80^\circ \text{K}$). Кроме этой линии наблюдается ряд более широких линий, расположенных со стороны длинноволновой части спектра. Они располагаются эквидистантно, и разница их энергии равна приблизительно 0,08 эв. Имеются также еще более слабые промежуточные линии, которые фиксируются при $t = 80^\circ \text{K}$ (Clark et al., 1956). Длины волн этой системы

в спектре синей люминесценции приведены в табл. 14. Центры, ответственные за синюю люминесценцию, ориентированы вдоль $\langle 111 \rangle$. Установлено, что в спектрах голубой люминесценции, кроме полосы с головной линией 415 нм, в некоторых алмазах проявляется еще одна широкая полоса с максимумом в области 470 нм (Dean, Male, 1964).

В спектрах эмиссии алмазов, люминесцирующих желтым цветом, головной является линия 5038 Å при $t = 80^\circ \text{K}$, сопровождающаяся системой линий 5119, 5208, 5287, 5367 и 5462 Å, интервал между которыми равен приблизительно 0,04 эв (рис. 72, б). Центры, ответственные за эту систему линий, ориентированы вдоль $\langle 110 \rangle$. Г. О. Гомоном (1966) в спектре люминесценции некоторых алмазов с интенсивным желтым свечением кроме системы полос, сопровождающих линию 5032 Å, выделена еще одна система около линии 5107 Å с интервалом между соседними полосами $\sim 0,04$ эв.

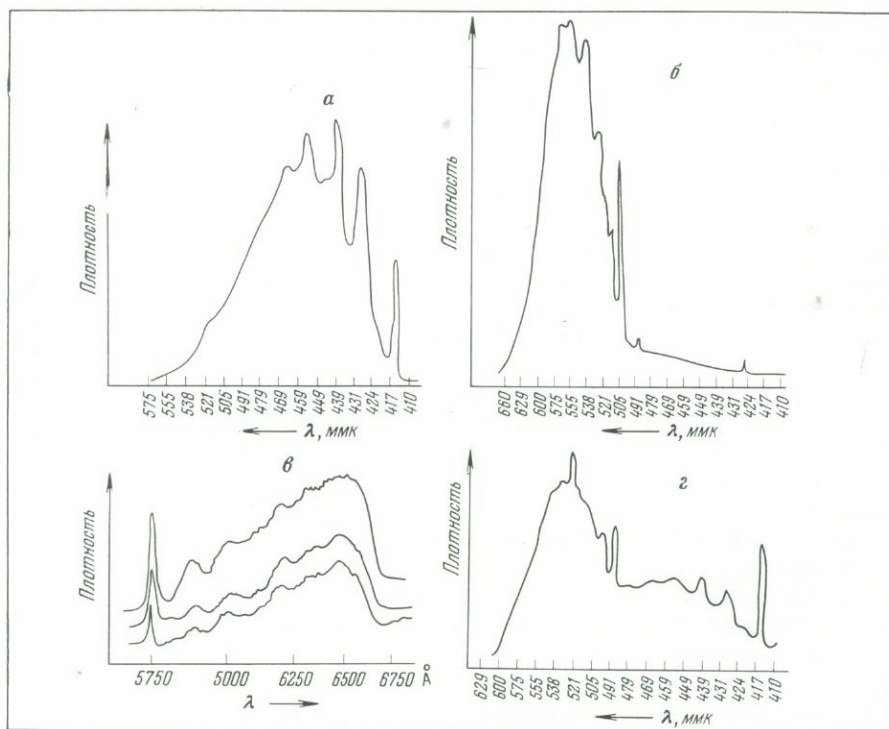


Рис. 72. Спектры люминесценции кристаллов алмаза

а — синяя люминесценция кристалла первой разновидности (система N3); б — желтая люминесценция кристаллов второй разновидности (система S₁); в — оранжево-красная люминесценция алмаза (Еременко, Полканов, 1969); г — желто-зеленая люминесценция алмаза промежуточного типа

В спектрах эмиссии двух алмазов им отмечена также система линии 4960 Å с семью примыкающими к ней полосами на расстоянии 0,04 эв.

Дайером и Мэттьюзом (Dyer, Matthews, 1958) в некоторых алмазах была обнаружена система с главной линией 6195 Å и сопровождающими ее линиями: 6291, 6393 и 6494, с интервалом между последующими линиями приблизительно 0,03 эв. Эта система линий наблюдалась при $t = 80^\circ \text{K}$.

Г. К. Еременко и Ю. А. Полканов (1969) при описании люминесценции алмазов из неогеновых россыпей Украины отметили в спектрах эмиссии

Длина волн линий, наблюдаемых при $t = 80^\circ \text{K}$ в системе эмиссии 4150 Å
(по Dyer, Matthews, 1958)

Длина волн, Å	Описание линий	Энергия, эв	Нормальные отклонения, эв	Интервал между последующими основными линиями, эв
4152	Основная главная	2,987	—	—
4211	Слабая промежуточная	2,945	0,001	—
4277	Главная	2,899	0,001	0,088
4332	Слабая промежуточная	2,863	0,003	—
4386	Главная	2,827	0,002	0,072
4436	Слабая промежуточная	2,796	0,002	—
4528	Главная	2,739	0,002	0,088
4645	Слабая главная	2,670	0,003	0,069
4770	» »	2,599	0,006	(0,071)

систему эквидистантно расположенных полос с головной линией 5750 Å (рис. 72, в). Эти полосы с максимальной интенсивностью при 5807, 5889, 5998, 6105, 6197, 6312, 6442 и 6547 в свою очередь имели неразрешающуюся сверхтонкую структуру. Алмазы, имеющие эти спектры, люминесцировали оранжевым, оранжево-красным и красным цветом.

У одних кристаллов алмаза спектры люминесценции могут быть сравнительно простыми: в них наблюдается какая-либо одна система линий: 4152 Å (чистое синее свечение) или 5032 Å (желтое свечение) с отдельными дополнительными линиями и полосами. У других кристаллов в спектрах эмиссии имеются обе системы с различным соотношением интенсивности этих систем и дополнительных линий (зеленоватое свечение). Нередко наблюдаются очень сложные электронные спектры с несколькими системами линий и полос, соотношение интенсивности которых обуславливает различные цвета свечения, наблюдаемые визуально. Разного характера спектры люминесценции алмазов подробно описаны в монографии Г. О. Гомона (1966), исследовавшего люминесценцию большого количества кристаллов из уральских и якутских месторождений.

Большое влияние на спектры эмиссии оказывает температура. При комнатной температуре часто в спектрах наблюдаются только отдельные, головные линии и бесструктурные полосы. При низкой температуре ширина линий уменьшается, они сдвигаются в коротковолновую сторону, полосы разрешаются в структуры, а интенсивность люминесценции сильно возрастает. Увеличение интенсивности свечения у алмазов различных типов неодинаково. Дайер и Мэттьюз (Dyer, Matthews, 1958) установили, что в алмазах типа I интенсивность повышается при $t = 80^\circ \text{K}$ на 31% (у системы 4152 Å) и 34% (у системы 5032 Å), тогда как в алмазах типа II на 170% (у системы 4152 Å) и 160% (у системы 5032 Å).

В некоторых кристаллах алмаза, особенно в вышпиленных из них пластинках, хорошо виден зональный характер свечения. Зональное свечение по октаэдру в виде полос, параллельных ребрам $\langle 110 \rangle$ описывалось А. А. Кухаренко (1954), Линдлеем (Lindley, 1937) и Рендаллом (Rendall, 1946). Отмечалось, что узоры люминесценции совпадают с узорами двупреломления: наиболее сильно двупреломляющие зоны имеют наиболее интенсивное свечение (Denning, 1961; Dean, Male, 1964).

Относительная интенсивность линий чисто электронного перехода серии 4152 Å (N3), 5032 Å (H3) и 4958 Å (H4) спектров люминесценции алмаза описана в работах В. Е. Ильина и др. (1969), Гальперина и Нави (Halperin, Nawi, 1967), Кроузера и Дина (Crowther, Dean, 1967).

Согласно данным В. Е. Ильина и др., в спектрах люминесценции алмаза наблюдаются значительные изменения относительной интенсивности линии чисто электронного перехода серии N3, что, по их мнению, обусловлено самопоглощением. Измерения, выполненные по двум кристаллам, в которых влияние самопоглощения было незначительным, показали, что относительная интенсивность линии чисто электронного перехода (J) серии N3 в одном из них была равна 0,038 и в другом 0,032. Эти величины для серии H3 в двух других кристаллах равны 0,016 и 0,018 для серии H4 — 0,031 и 0,035.

Спектры фотолюминесценции зависят от спектров возбуждения. Так, например, кроме системы полос с головной линией 415 нк, в спектрах люминесценции может проявляться широкая полоса максимумов при 470 нк. Интенсивность этой полосы зависит от спектра возбуждения: она особенно велика вблизи края собственного поглощения алмаза (Ильин, Соболев, 1967; Dean, Male, 1964).

Вопрос о природе люминесценции алмазов рассматривался во многих работах, в которых описывалось это явление (Моргенштерн, 1951; Bishui, 1950; Raman, 1944, 1945, 1946, 1968; Mitchell, 1964; Clark, Thomson, 1964; Гомон, 1966; Elliott, 1960, Elliott et al., 1958 и др.). Одни исследователи считали, что люминесценция обуславливается колебанием самой решетки алмаза. Раман, основываясь на своей теории о четырех структурных модификациях алмаза (Raman, 1945, 1968), полагал, что кристаллы, имеющие структуру T₁ и T₂, люминесцируют голубым цветом. Система 4152 Å вызвана колебанием решетки алмаза и сопровождается изменением в уровнях электронной энергии. Алмазы со структурой O₁ и O₂ не люминесцируют. Срастание модификаций T и O обуславливает желтовато-зеленоватое свечение. Точка зрения Рамана была подвергнута критике многими исследователями как в отношении существования четырех структурных модификаций, так и природы люминесценции. Высказывалось предположение, что люминесценция вызывается дефектными центрами, связанными с дислокациями (Dean, Male, 1964). Однако большинство исследователей считают, что центры люминесценции в алмазах образованы примесями (Bishui, 1950; Mitchell, 1964; Clark, Thomson, 1964; Sutherland et al., 1954 и др.). В последние годы было выявлено, что синяя люминесценция с головной линией 415 нк и сопровождающими ее другими линиями связана с примесью азота и алюминия, образующими донорно-акцепторную пару N — Al. Относительно других систем линий, наблюдающихся в спектрах люминесценции и представляющих собой электронно-колебательные серии с чистым электронным переходом 5032 Å (система H3 или 503), 4958 Å (система H4), 5034 и 5107 Å (система S₁), высказаны предположения, что они связаны соответственно со следующими дефектными центрами, образованными примесью азота: VN₂V_(g), VN₂V_(t) и NV (структурные модели центров см. в табл. 10).

В алмазах, в УФ-спектрах поглощения которых наблюдается система линий в области 2250—2400 Å (система N9), замечена характерная желто-зеленая люминесценция (рис. 72, e).

При исследовании люминесценции алмазов нами было обращено внимание на особенности люминесценции различных разновидностей кристаллов и зернистых агрегатов. Среди обычных кристаллов I разновидности количественно резко преобладают образцы, светящиеся в сине-голубых тонах, люминесцирующие желтым и желто-зеленым цветом встре-

чаются в резко подчиненном количестве, а розовым, оранжево-красным и красным — исключительно редко. Так, например, из 1922 кристаллов из уральских россыпей сине-голубую люминесценцию имели 58,6%, молочно-голубую — 2,4%, желтую и желто-зеленую — 8,2%, оранжево-красную — 1,49%, фиолетово-розоватую — 8,7%, смешанную голубовато-зеленую — 1,9%, белесую — 0,3%, не люминесцировало — 18,5%.

Бесцветным кристаллам алмаза свойственна главным образом синяя люминесценция. При разделении бесцветных алмазов на типы по их физическим свойствам выявляются некоторые особенности свечения кристаллов, относящихся к разным типам. Для алмазов типа I характерно преобладание свечения в сине-голубых тонах. Среди алмазов типа II и промежуточного типа преобладает характерное желто-зеленое свечение: в спектрах эмиссии наблюдаются голубая и желто-зеленая компоненты с головными линиями, соответственно 4152 и 5033 Å (рис. 72, *е*). В одной из исследованной нами партии, состоящей из 800 кристаллов типа II и промежуточного типа, специально отобранных из большого количества уральских алмазов, около 70% образцов имели желто-зеленую люминесценцию, а сине-голубую — около 3%.

В работе М. А. Гневушева и др. (1963) отмечено, что в алмазах, окрашенных в желто-зеленый цвет, отсутствует голубая компонента. Высказано предположение, что это обусловлено фильтрующим действием самих желтых алмазов, для которых характерно поглощение в области 4152 Å. Однако нами выяснено, что соломенно-желтые алмазы I разновидности (обычно октаэдры или кривогранные додекаэдры и октаэдры) люминесцируют преимущественно голубым цветом, так же как и бесцветные, тогда как янтарно-желтые кубические кристаллы и их кривогранные формы (разновидность II) независимо от интенсивности окраски все люминесцируют желтым или оранжево-желтым цветом. При разделении кристаллов на разновидности это выделяется совершенно отчетливо.

В связи с тем, что и среди бесцветных алмазов встречаются образцы, имеющие спектры люминесценции, аналогичные желтым алмазам, т. е. без голубой компоненты, объяснение возрастания процента желто-зеленой и оранжевой фотолюминесценции среди желтых алмазов за счет их фильтрующего действия представляется нам не совсем убедительным. В этом случае, очевидно, характер спектров эмиссии был бы связан с интенсивностью окраски, т. е. в слабо окрашенных алмазах проявлялась бы в какой-то степени голубая компонента, а в интенсивно окрашенных она полностью поглощалась бы. Однако такой закономерности не устанавливается.

Среди дымчатых алмазов также заметно возрастает процент желто-зеленой люминесценции. Возможно, это связано с тем, что на плоскостях скольжения, отчетливо проявляющихся в этих кристаллах, имеется большое количество дефектов, возникающих в процессе пластической деформации. При описании природы окраски этих алмазов было показано, что она возникает эпигенетически и связана с этими дефектами. Очевидно, последние могут влиять и на проявление люминесценции.

Кристаллы II разновидности, представленные кубами, светятся желтым, оранжевым и реже оранжево-красным цветом; синяя люминесценция среди них не наблюдалась, так как центр N3 или (415) в них отсутствует (рис. 72, *б*).

Кристаллы III разновидности, как правило, имеют средней интенсивности желто-зеленое свечение. В них часто наблюдается зональное свечение: внешняя зона, насыщенная микроскопическими включениями, люминесцирует желто-зеленым цветом, а середина — голубым.

Алмазы с оболочками (IV разновидность — coated diamonds) люминес-

цируют в зависимости от характера оболочки. Если они густо окрашены в темный цвет и не прозрачны, то люминесценция не проявляется. В образцах с полупрозрачной оболочкой наблюдается не интенсивное голубовато-молочное, желтоватое и оранжевое свечение. В этих кристаллах также часто наблюдается зональное свечение, что вскрывается, если выпилить из них пластины. Чистое ядро этих кристаллов, представленное обычным алмазом, может иметь различный цвет люминесценции, а оболочка с микровключениями либо не светится, либо имеет другой характер свечения.

Особенно отчетливо зональное свечение иногда наблюдается в кристаллах V разновидности, имеющих внешние зоны, переполненные темными хлопьеобразными включениями графита: чистое ядро их обычно люминесцирует синим цветом, тогда как оболочка с включениями — ярким желтым или желтовато-оранжевым цветом.

Исследовавшиеся нами образцы балласов и балласоподобных кристаллов, имеющих мозаичное внутреннее строение, обнаруживали голубую, синюю и голубовато-молочную и иногда желто-зеленую люминесценцию. Особенности спектров люминесценции некоторых таких алмазов отмечались в работе М. А. Гневушева и др. (1963).

У мелкозернистых сростков, представленных прозрачными кристалликами, можно наблюдать такую же люминесценцию, как и у обычных монокристаллов, однако для темных агрегатов с большим количеством включений характерно пятнистое желтое, оранжевое и красное свечение.

Из этих наблюдений можно сделать определенный вывод, что в кристаллах, в которых наблюдаются большие скопления микровключений (разновидность III, оболочки на кристаллах разновидности IV и V), а также дефекты в виде микротрещин и дислокаций, видимая окраска свечения сдвигается в длинноволновую часть спектра, т. е. для них характерно оранжевое и красное свечение.

Ранее в некоторых работах (Гневушев и др., 1963; Гомон, 1966; Еременко, Полканов, 1969) отмечалось, что имеется связь между характером свечения и морфологией кристаллов алмаза. Однако при этих исследованиях кристаллы не различались по их разновидности. Нами специально обращалось внимание на этот вопрос. Было выяснено, что у кристаллов, относящихся к одной разновидности, характер свечения не зависит от их формы: разнообразные плоскогранные и кривогранные кристаллы одной какой-либо разновидности имеют одинаковый характер свечения, если сравнивать алмазы одного типа и цвета. Наоборот, кристаллы одной формы, но относящиеся к различным разновидностям, люминесцируют неодинаково. Так, например, кубические кристаллы из украинских месторождений светятся преимущественно оранжевым и оранжево-красным цветом (Еременко, Полканов, 1959), так как они относятся ко II и IV разновидностям кристаллов алмаза. Кубическим кристаллам из трубки «Айхал» свойственно преимущественно желто-зеленое свечение, так как они представлены в основном III разновидностью кристаллов алмаза. Кубические кристаллы обычной разновидности люминесцируют главным образом сине-голубым цветом. Таким образом, можно сделать вывод, что характер люминесценции алмазов не связан с их внешней формой, а зависит от особенностей внутреннего строения и структурных дефектов, присущих кристаллам различных разновидностей.

Многие люминесцирующие при различных способах возбуждения алмазы обладают фосфоресценцией. Интенсивно фосфоресцируют главным образом те кристаллы, которые обладают большой яркостью свечения при облучении. Длительность фосфоресценции колеблется в широких пределах и у некоторых алмазов продолжается до 1—2 час. Интересной особенностью

обладают алмазы, относящиеся к типу IIb. Они не люминесцируют в ультрафиолетовых лучах с длиной волны 3650 Å, как другие алмазы, но после облучения коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) обнаруживают яркую голубую, а иногда красного цвета флюоресценцию (Custers, 1952, 1962; Raal, 1965).

Другие виды люминесценции алмазов (катодо-, рентгено-, радио-, термо-, и электролюминесценция) изучены значительно менее детально, чем фотолюминесценция. В связи с тем, что эти свойства алмаза нами не исследовались, в настоящей работе они не рассматриваются. Представление о них можно получить из целого ряда работ (Кухаренко, 1955; Вилутис, 1959, 1963; Бобриевич и др., 1959; Дубинский, Швецов, 1960; Гомон, 1966; Ramachandran, 1946; Krautz, Zollfrank, 1957; Prior, Champion, 1962; Halperin, Nahum, 1961; Nahum, Halperin, 1963; Matthews, 1958; Sen, Bishui, 1956; Logie, Urlau, 1957).

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОВ

Механические свойства кристаллов алмаза имеют большое практическое значение, так как они используются в твердометрах, режущих инструментах, фильерах, буровых коронках и долотах, выборочных сверлах и др. Эти свойства изучены достаточно детально у обычных кристаллов алмаза, большинство же других разновидностей исследовано недостаточно, и имеется мало сведений об отличиях механических свойств различных разновидностей кристаллов алмаза.

Твердость, хрупкость и упругость. Алмаз является самым твердым природным веществом. Твердость его по отношению к другим минералам характеризуется данными, приведенными в табл. 15.

Т а б л и ц а 15

Твердость алмаза по отношению к другим минералам

Минерал	Тальк	Гипс	Кальцит	Флюорит	Апатит	Ортоклаз	Кварц	Топаз	Корунд	Алмаз
Твердость по шкале Мооса	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Твердость по Хрущеву-Берковичу (1951), кг/мм ²	2,4	36	109	189	536	795	1120	1427	2060	10060
Отношение к твердости алмаза	4195,8	279,3	92,3	53,2	18,7	12,5	8,9	7,04	4,8	

Характеристикой абсолютной твердости алмаза служат разные показатели. В одних случаях твердость оценивается по глубине внедрения индикатора (трех- или четырехгранной алмазной пирамидки) при определенных нагрузках (Хрущев, Беркович, 1951; Кноор, 1939), в других — по скорости шлифовки граней (Denning, 1955, 1957; Winchell, 1946; Wilks, Wilks, 1954, 1959) или глубине внедрения за единицу времени вращающегося диска (Wilks, 1964).

Охарактеризовать твердость алмаза какой-либо одной цифрой, как это иногда делается, невозможно. Во-первых, из-за того, что при разных способах измерения получаются цифры в различных единицах, а во-вторых,

из-за большой анизотропии этого свойства. Твердость различных плоскостей алмаза неодинакова, и в пределах каждой плоскости значение ее зависит от направления. Например, Е. М. Уилкс (Wilks, 1961) произвела определение отношения твердости на гранях (111), (110) и (100). Ею измерялась глубина внедрения вращающегося диска, плоскость которого была ориентирована в различных направлениях. Полученные цифры, характеризующие твердость каждой из этих граней, приведены в табл. 16.

Т а б л и ц а 16

Твердость плоскостей кристаллов алмаза, измеренная по глубине внедрения вращающегося диска
(в единицах 10^{12} дин/см²)

Грань	(111)		(110)		(100)	
	Перпендикулярно к ребрам [110]	К вершинам L_4	Параллельно [100]	Параллельно [110]	Перпендикулярно к ребрам [100]	Параллельно диагонали
Глубина внедрения	3,9	2,1	10,0	1,8	8,5	1,1

Как видно из этих данных, самым твердым в кристаллах алмаза является направление в плоскости (100), параллельное диагонали кубической грани, самое мягкое — направление в плоскости (110), параллельное ребру куба.

Р. М. Деннинг (Denning, 1957) исследовал изменение твердости плоскостей, лежащих в одной зоне. Он производил шлифовку грани в направлении [100], затем в этом же направлении на искусственно созданных гранях различных тетрагексаэдров, наклоненных под разными углами к (100) вплоть до плоскости (110). Приняв твердость грани (100) в направлении [100] за единицу, он установил, что на тетрагексаэдрах она закономерно уменьшается по мере увеличения угла наклона к плоскости (100) и минимальное значение 0,51 имеет на плоскости (110). Очевидно, что аналогичное закономерное изменение твердости будет наблюдаться и на плоскостях других зон, поэтому исходя из данных Е. М. Уилкс (Wilks, 1961), приведенных в табл. 16, можно сделать вывод, что наиболее трудно поддающейся обработке зоной в кристаллах алмаза является зона оси L_2 при шлифовке в направлении [110]. Этот вывод имеет значение для правильной ориентировки кристаллов в буровых колонках, долотах и других абразивных инструментах с целью минимального их износа в процессе работы.

С. Толковским (Tolkowsky, 1920), Р. М. Деннингом (Denning, 1957) и другими показано, что в пределах плоскостей основных граней кристаллов алмаза (111), (110) и (100) векториальное измерение твердости соответствует симметрии грани. При шлифовке октаэдрической грани имеется три направления максимальной твердости и три минимальной, на кубической — соответственно четыре и на ромбододекаэдрической — два.

Если составить круговую диаграмму твердости на этих гранях, то для плоскости (111) в идеальном случае она будет иметь вид треугольника, для (100) — четырехлучевой звездочки и для (110) — эллипсоида. В связи с дефектами в плоскостях граней реальных кристаллов при составлении таких диаграмм по экспериментальным данным эти фигуры в различной степени искажаются: лучи имеют разную длину и т. д., но указанный характер их формы обычно улавливается.

Все исследования твердости алмаза проводились на обычных кристаллах. Каких-либо цифровых данных, характеризующих твердость других разновидностей природных кристаллов и зернистых агрегатов алмаза, в литературе не имеется. Однако необходимо отметить, что такие разновидности алмаза, как балласы и карбонадо, с точки зрения их твердости и абразивной способности представляют особый интерес. Балласы, являющиеся сферолитами алмаза, по всей своей поверхности обладают высокой твердостью, так как лучи их развиваются в направлении осей L_3 , и поверхность сферолита слагается микроскопическими площадками (111), трудно поддающимися шлифовке. Из практики известно, что они являются исключительно стойким абразивным материалом, имеющим преимущество перед обычными монокристаллами алмаза. Аналогичными свойствами обладают и карбонадо. В связи с этим синтез этих разновидностей алмаза представляет большое практическое значение, так как использование их в целом ряде инструментов более целесообразно, чем монокристаллов. Хорошо известно, что двойниковые плоскости в кристаллах алмаза обладают повышенной твердостью. Характерные треугольной формы уплощенные шпинелевые двойники применяются в специальных инструментах, так как острые вершинки их имеют высокую абразивную способность. Шпинелевые двойники прорастания кубических кристаллов, часто встречающиеся среди алмазов III разновидности, также имеют исключительную твердость и с большим трудом поддаются обработке (распиливанию, овализации и т. д.). Эти кристаллы могут быть рекомендованы для использования в буровых долотах, так как они значительно более устойчивы по сравнению с монокристаллами, употребляющимися в этих целях.

Обычно пишут, что алмазы, являясь самым твердым веществом, вместе с этим относительно хрупкие и легко раскалываются. Некоторые кристаллы алмаза действительно легко раскалываются при резких ударах. Это связано с рядом причин: наличием больших внутренних напряжений, трещин и других дефектов. Известны случаи даже самораскалывания кристаллов по плоскостям скольжения, к которым приурочены большие напряжения. Совершенные кристаллы выдерживают большие статические нагрузки. Критические давления, при которых раскалываются кристаллы алмаза без видимых дефектов, колеблются от 300 до 1000 кг/мм² (Howes, Tolansky, 1955). Однако кристаллы с трещинами и другими дефектами разрушаются при значительно более низких нагрузках. Такие разновидности алмазов, как баллас и особенно карбонадо, обладают большой «вязкостью» и раскалываются с большим трудом.

Алмазы обладают исключительной упругостью. Адиабатические модули упругости их определялись путем исследования интенсивности диффузных рентгеновских лучей (Prince, Wooster, 1953) и скоростей распространения ультразвуковых волн (McScimin, Bond, 1957; Bhagavantam, Vhimasenachar, 1946). Полученные значения модулей упругости приведены в табл. 17. Коэффициент объемного сжатия у алмазов равен $0,16-0,18 \cdot 10^{-6}$ см²/кг; модуль объемного сжатия — $5,6-6,3 \cdot 10^{12}$ дин/см² (Adams, 1921; Williamson, 1922); модуль Юнга вдоль кубической оси — $9,5 \cdot 10^{12}$ дин/см² (Prince, Wooster, 1953).

С п а й н о с т ь и и з л о м. Как известно, плоскость спайности в том или ином кристаллическом веществе определяется силой и числом связей, приходящихся на единицу площади той или иной сетки пространственной решетки, а также межплоскостными расстояниями. Теоретический анализ структуры алмаза с точки зрения проявления спайности сделан в ряде работ (Кухаренко, 1951; Ewald, 1914; Kraus, Slawson, 1939; Harkins, 1942; Ramaseshan, 1946). В структуре алмаза наибольшее число связей, а именно

Т а б л и ц а 17

Значение модулей упругости
(в единицах 10^{12} дин/см²)

Модуль	McSci-min, Bond (1957)	Bhagavantam, Bhimasena-char (1946)	Prince, Wooster (1953)	Модуль	McSci-min, Bond (1957)	Bhagavantam, Bhimasena-char (1946)	Prince, Wooster (1953)
C ₁₁	10,76	9,5	11,0	C ₄₄	5,76	4,3	4,4
C ₁₂	1,25	3,9	3,3	$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$	4,42	5,8	5,9

три (на единицу площади), находится между парой сближенных октаэдрических плоскостей, которые отстоят друг от друга на расстоянии $\frac{a\sqrt{3}}{12}$ и могут рассматриваться как одна плоскость (111) с удвоенной ретикулярной плоскостью. Значения энергии раскола, рассчитанные Рамасешаном (Ramaseshan, 1946) для различных плоскостей в решетке алмаза, приводятся в табл. 18.

Т а б л и ц а 18

Энергия раскалывания по различным плоскостям
кристаллической решетки алмаза
(по Ramaseshan, 1946)

Плоскость	Угол между плоскостью и (111)	Число разрываемых связей на (3,56 Å) ²	$\frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	Энергия раскалывания эрг/см ²
111	0°	$4/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	11 330
332	10°0'	$12/\sqrt{22}$	$3/\sqrt{22}$	12 550
221	15 48	$8/\sqrt{3}$	2/3	13 080
331	22 0	$12/\sqrt{19}$	$3/\sqrt{19}$	13 510
110	35 16	$4/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	13 880
322	41 24	$12/\sqrt{17}$	$3/\sqrt{17}$	14 290
321	22 12	$12/\sqrt{14}$	$3/\sqrt{14}$	15 730
211	19 28	$8/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$	16 030
320	36 48	$12/\sqrt{13}$	$3/\sqrt{13}$	16 330
210	39 14	$8/\sqrt{5}$	$2/\sqrt{5}$	17 560
311	29 30	$12/\sqrt{11}$	$3/\sqrt{11}$	17 750
100	54 44	4	1	19 630

Как видно из этой таблицы, минимальная энергия приходится на плоскость (111). Пары сближенных плоскостей (111) отстоят друг от друга на расстоянии $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, и эта величина является максимальным межплоскостным расстоянием в решетке алмаза. Между парами этих плоскостей на единицу площади приходится только одна связь. Таким образом, теоретические расчеты показывают — алмаз должен иметь главную спайность по октаэдру, что находится в полном соответствии с фактическим материалом. Кристаллы алмаза обладают совершенной спайностью по (111).

Поверхность сколов по спайности не представляет собой идеальных плоскостей: на них всегда видна характерная веерообразная штриховка, образованная в результате микроступенчатого строения этих плоскостей (рис. 73, *a*). Характер плоскостей спайности у алмазов типа I и II неодинаковый. Е. М. Уилкс (Wilks, 1952, 1958) установила, что у алмазов типа II они более гладкие, чем у алмазов типа I. Но последних ступеней значительно больше (\sim в 4 раза) и они более высокие. Высота каждой ступеньки изменяется по мере ее протяжения. Образование ступенек объясняется (Gilman, 1955; Harsch, 1956; Wilks, 1958) влиянием винтовых дислокаций, как это показано на рис. 73, *б*.

Нередко изломы на кристаллах алмаза имеют очень сложное строение, а иногда и раковистый характер. А. А. Кухаренко (1951, 1955) и С. Рамасешаном (Ramaseshan, 1946) выявлено, что на поверхности изломов появляются плоскости дополнительной, несовершенной спайности по (332), (331), (221), (110), (223), (112) и (557). Детальные гониометрические исследования поверхностей излома, выполненные А. А. Кухаренко, показали, что элементарные площадки, слагающие их, представлены большим количеством различных форм. Кроме указанных выше наиболее часто фиксирующихся плоскостей дополнительной спайности, на изломах обнаружены также площадки (119), (116), (115), (771), (772), (773), (775), (551), (334), (335), (447), (223), (572), (342), (290), (570) и другие. На основании этого А. А. Кухаренко сделал вывод, что при сильных механических воздействиях, приводящих к раскалыванию кристаллов, на поверхности их изломов могут появляться разнообразные формы, частота проявления которых определяется положением той или иной плоскости в ряду, построенном в порядке убывания благоприятного сочетания факторов, определяющих проявление спайности: межплоскостных расстояний, ретикулярной плотности и числа разрываемых связей на единицу площади различных сеток пространственной решетки.

Характер излома у кристаллов некоторых разновидностей отличается от обычных кристаллов алмаза. Так, например, у алмазов с оболочками спайность в пределах оболочек менее совершенна, и излом имеет занозистый характер, что связано с особенностями их строения. У балласов, представляющих собой сферолиты, на неровных изломах хорошо виден радиально-лучистый характер их строения (рис. 74). В отдельных лучах сферолита хорошо заметна спайность по (111). Характерный излом имеют алмазы, относящиеся к пятой разновидности: несовершенные плоскости излома (111) на этих кристаллах имеют мозаичный секториальный характер. На поверхности изломов карбонадо не обнаруживается никаких признаков спайности.

В тех случаях, когда механическое воздействие на кристалл алмаза недостаточно сильное, они не разрушаются на осколки и не скалываются, но на гранях их появляются характерные фигуры удара в виде серповидных или кольцевых трещин, имеющих гексагональный облик (рис. 74, 4—5).

С. Толанский и В. Р. Хаус (Tolansky, Howes, 1957; Howes, 1964) экспериментально определили минимальные нагрузки, при которых на поверхности граней (111) появляются такие трещины по спайности: в среднем давление, необходимое для начала развития трещин на этих плоскостях, равно $1,1 \cdot 10^{11}$ *дин/см²*. При очень слабых «острых» ударах на гранях образуются микроскопические выщербинки, окруженные небольшими трещинками по спайности. Обычно такие следы ударов бывают незаметны невооруженным глазом, но отчетливо проявляются в виде светлых точек при наблюдении в поляризационном микроскопе в связи с появлением дупреломления в местах удара.

Пластическая деформация. В результате исследования природных кристаллов алмаза установлено, что очень большое количество их претерпело пластическую деформацию.

Пластическая деформация в кристаллах алмаза происходила путем скольжения по плоскостям $\{111\}$ в направлении $\langle 110 \rangle$, осью поворота решетки являлось направление $\langle 112 \rangle$. В кристаллах алмаза может быть проявлено как максимум четыре системы плоскостей скольжения. На каждой октаэдрической грани могут быть видны линии скольжения трех систем, на грани ромбододекаэдра и куба — всех четырех. В связи с совпадением направлений линий скольжения разных систем плоскостей скольжения на гранях $\{110\}$ может быть образована сетка из трех направлений линий скольжения, а на $\{100\}$ — из двух.

На плоскогранных октаэдрических кристаллах линии скольжения обычно

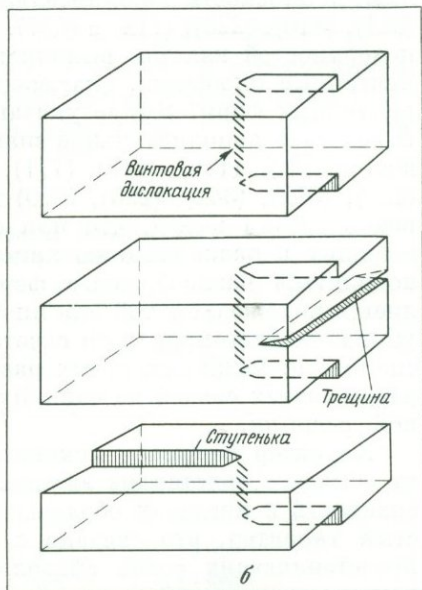
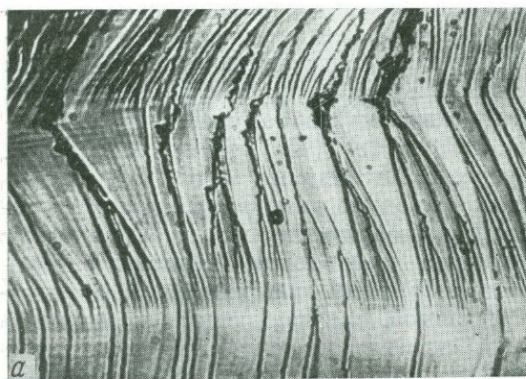


Рис. 73. Ступенчатый характер плоскости спайности (111) на кристаллах алмаза (а) и схема, показывающая развитие ступенек в связи с винтовыми дислокациями (б) (Brunton, 1964)

незаметны, если поверхности их граней слабо затронуты процессом растворения или коррозии. При естественном растворении или искусственном травлении вдоль линий скольжения вытравливаются мелкие треугольные фигурки, образующие цепочки, вытягивающиеся по направлению этих линий. Особенно отчетливо линии скольжения проявляются на кривогранных поверхностях растворения в связи с рельефными скульптурами, описание которых сделано в главе V при рассмотрении различных типов штриховок, наблюдаемых на поверхности граней кристаллов алмаза.

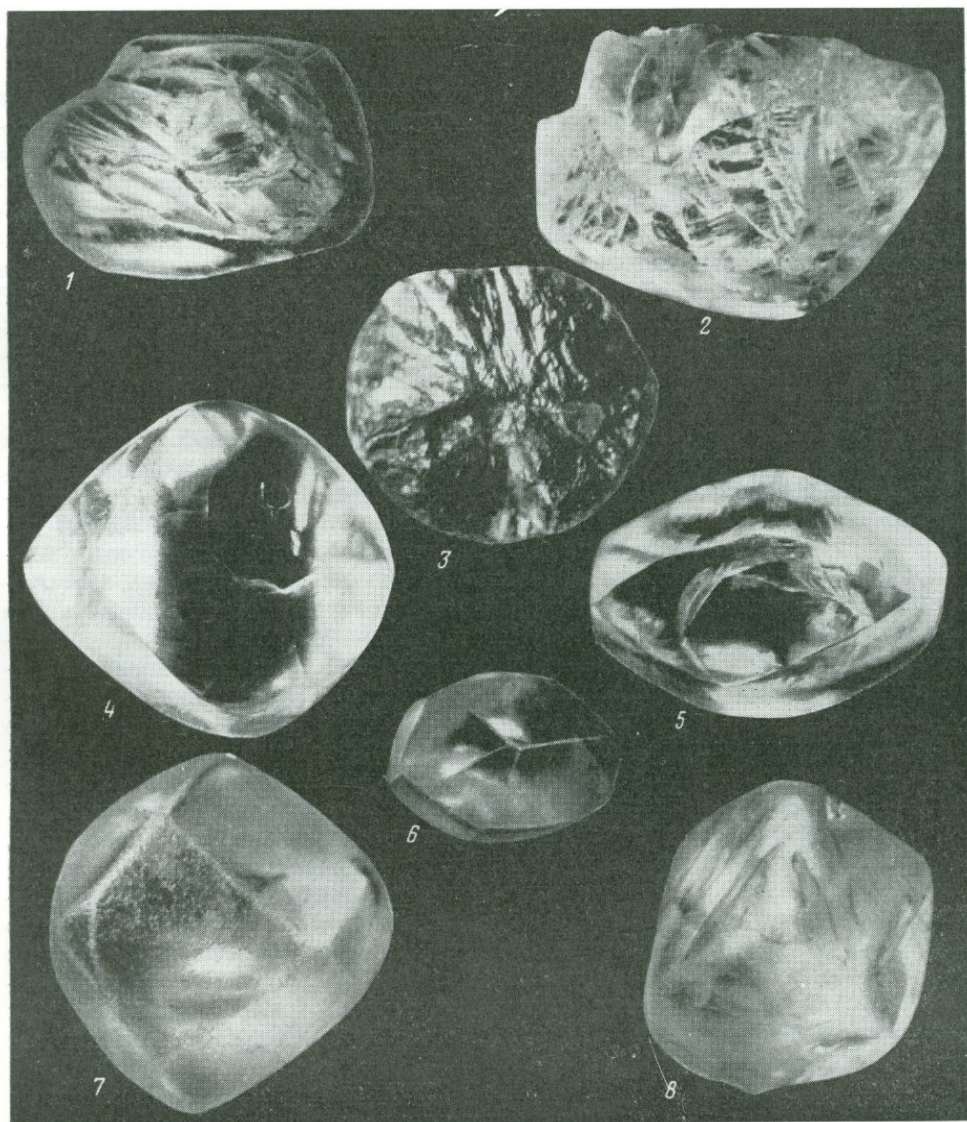
Ранее линии скольжения на кривогранных поверхностях кристаллов алмаза объяснялись как двойниковые швы полисинтетических микродвойниковых индивидуумов (Rose, Sadebeck, 1876; Fersman, Goldschmidt, 1911).

Рис. 74. Изломы и следы механического воздействия на кристаллах алмаза

1 — многоступенчатый излом по плоскостям (111); 2 — сложный раковистый излом; 3 — излом балласа; 4—5 — фигуры удара на кривогранных кристаллах; 6—8 — различная степень аллювиального износа кристаллов

Впервые А. Ф. Вильямс (Williams, 1932), производя рентгенографические исследования, отметил, что он не установил в этих кристаллах двойникования. Ссылаясь на мнение М. Д. Маунтина, он отметил, что эти линии, очевидно, являются линиями скольжения. Позднее было доказано, что тонкие линии, сопровождаемые треугольными фигурами травления на октаэдрических гранях, обусловлены процессом пластической деформации и представляют собой линии скольжения (Tolansky, Omar, 1953; Tolansky, 1955; Tolansky, Halperin, Emara, 1958; Evans, Phaal, 1962).

В 1962 г. была опубликована статья В. А. Мокиевского и др. (1962), в которой авторы на основании рентгенографических исследований сделали вывод, как и указанные выше исследователи, что линии на плоскостях $\{111\}$, сопровождаемые треугольными фигурками, являются линиями скольжения. Однако в отношении штриховки, идущей в направлении $\langle 110 \rangle$ на криво-



гранных поверхностях, они высказали мнение, что эти линии ограничивают области сброса с небольшими углами переориентации решетки (2—3°).

Совместно с А. А. Урусовской нами были произведены рентгенографические исследования как октаэдрических, так и кривогранных поверхностей кристаллов алмаза с этого вида штриховкой и показано, что и в том и в другом случае эта штриховка представляет собой проявление одного и того же типа иластической деформации, а именно скольжения по плоскостям {111} в направлении $\langle 110 \rangle$ (Урусовская, Орлов, 1964). На лауэграммах, полученных нами с некоторых кристаллов, на гранях которых была видна четкая штриховка, образованная линиями скольжения, пятна имели тонкую структуру в виде системы полос. Очевидно, такое неравномерное распределение интенсивности отражения связано с присутствием в кристалле разориентированных областей, появление которых при деформации скольжения обуславливается явлением полигонизации, происходящей в связи с тем, что под влиянием высокой температуры дислокации в плоскостях скольжения перераспределяются из горизонтальных рядов в вертикальные стенки — границы блоков полигонизации.

Пластическая деформация путем скольжения может быть вызвана на алмазах искусственно. М. Сиил и Дж. В. Менгер (Seal, Menter, 1953) с помощью электронной микроскопии наблюдали появление линии скольжения на полированных поверхностях кристаллов алмаза. По их мнению, пластическая деформация развивалась под влиянием высокой температуры, возникающей при полировке. К. Фаал (Phaal, 1964) наблюдал развитие пластической деформации на полированных алмазных пластинках при давлении на них алмазной пирамидкой с нагрузкой 45,0 и 22,5 кг при температуре 1800 и 1850° С. Развитие того же явления в кристалле алмаза в связи с его графитизацией при 1800° С описано М. Сидом (Seal, 1958). Недавно было установлено, что пластическая деформация в кристаллах алмаза может происходить и при комнатной температуре в процессе их испытаний на твердометре Кнупа (Gane, 1971). В природе пластическая деформация в кристаллах алмаза развивается уже после их кристаллизации. Очевидно, причиной, вызывающей это явление, является большой перепад давления, обусловленный выносом алмазов магматическим расплавом из глубинных зон в поверхностные зоны земной коры. Линии скольжения наблюдаются на всех разновидностях кристаллов алмаза. Особенно отчетливо они видны на дымчато-коричневых и розовато-лиловых алмазах, которые первоначально были бесцветными и окрасились в результате интенсивного развития пластической деформации. Можно думать, что эти кристаллы имели какие-то предпосылки в своей структуре для интенсивного проявления в них этого явления. Для них характерно пониженное количество примеси азота в форме пластинчатых сегрегаций (плателетс). Известно, что присутствие в алмазах азота в этой форме улучшает их механические свойства. Возможно, что плателетс в какой-то мере препятствует и развитию пластической деформации. Поэтому наиболее интенсивная деформация происходила в тех кристаллах, где плателетс присутствовал в пониженном количестве.

Плотность. В минералогических справочниках и некоторых специальных работах приводятся сведения о плотности сравнительно большого количества различных по цвету обычных кристаллов алмаза, балласов и карбонадо (Hintze, 1911; Doelter, 1914; Brauns, 1932; Williams, 1932; Кухаренко, 1955). В этих работах приводятся данные на основании определения плотности пикнометрическим методом, точность которого не превышает 10^{-2} г/см³.

В последние годы опубликованы результаты высокопрецизионного определения плотности алмазов флотационным методом, позволяющим

производить измерения с точностью до 10^{-5} г/см³ (Бочко, Орлов, 1970; Mykolajewycz et al., 1964; Lawan et al., 1965). Эти данные показали, что по прежним замерам плотности, сделанным пикнометрическим способом, нельзя делать каких-либо выводов о соотношении плотности различно окрашенных обычных алмазов и других разновидностей их кристаллов, так как они недостаточно точные. Приводившееся ранее в справочниках и других работах среднее значение плотности кристалла алмаза (3,52 г/см³) явно завышено. При точных определениях даже максимальные значения плотности не достигали этой цифры. Так, например, из 35 кристаллов обычных алмазов, изученных Николаевич и др. (Mykolajewycz et al., 1964), максимальная плотность была равна 3,51554 г/см³, минимальная — 3,51477 г/см³. Средний вес по всем 35 кристаллам был равен 3,51532 г/см³. Согласно их данным, колебания плотности у алмазов типа II меньше, чем у алмазов типа I. Лаван и др. (Lawan et al., 1965) исследовали один совершенный кристалл алмаза типа II. Они определили, что постоянная решетки его равна $a = 3,56689 \pm 0,00001$ Å, плотность, рассчитанная по постоянной решетки, $P_x = 3,51515 \pm 0,00001$ г/см³, при измерении флотационным методом $P_w = 3,51527$ г/см³.

Указанными зарубежными исследователями определялась плотность только обычных кристаллов алмаза, причем главным образом бесцветных. Представляло интерес произвести определения плотности различно окрашенных обычных кристаллов и других их разновидностей. Эти исследования выполнены нами совместно с А. В. Бочко. Методика измерения подробно описана в ранее опубликованной работе (Бочко, Орлов, 1970). Плотность исследованных алмазов ρ_a при 25° С определялась по формуле: $\rho_a(25) = \rho_n(25) + (d\rho_{ж}/dt - d\rho_n/dt) \cdot (t_n - 25) - (d\rho_{ж}/dt - d\rho_a/dt) \cdot (t_a - 25)$, где $\rho_n(25)$ — плотность поплавка при 25° С; $d\rho_{ж}/dt$, $d\rho_n/dt$, $d\rho_a/dt$ — температурные коэффициенты плотности флотационной жидкости, поплавка и исследованного алмаза; t_n и t_a — равновесные температуры поплавка и исследуемого алмаза.

Результаты измерений и краткая характеристика исследованных алмазов приведены в табл. 19. Как видно из таблицы, плотности обычных различно окрашенных прозрачных кристаллов алмаза (табл. 19, № 1—13) независимо от их цвета различаются только в третьем или четвертом знаках после запятой. При описании природы окраски алмазов было показано, что дымчатая, коричневая и розовато-лиловая окраска является эпигенетической и связана с дефектами на плоскостях скольжения. Можно было ожидать понижение плотности у этого вида кристаллов по сравнению с бесцветными. Из результатов измерений видно, что плотность алмаза, окрашенного в светло-коричневый цвет (обр. 5), соответствует бесцветным алмазам, а темно-коричневого (обр. 6) заметно занижена. Еще ниже плотность у дымчатого алмаза (обр. № 7) из трубки «Мир» и розовато-лилового кристалла из Южной Африки (обр. № 8), на поверхности которого отчетливо проявлены линии скольжения. По четырем исследованным кристаллам средняя плотность алмазов этого вида окраски равна 3,51523 г/см³. Вполне очевидно, что указывавшееся ранее в некоторых работах значение плотности для розовых алмазов 3,531 г/см³, измеренной пикнометрическим методом, совершенно не соответствует действительности.

Плотность алмаза, пигментированного зелеными пятнами (обр. № 9), оказалась несколько ниже, чем плотность бесцветных алмазов. Для сравнения измерена плотность двух искусственно окрашенных в зеленый цвет путем облучения бесцветных алмазов (обр. 10, 11). Известно, что при облучении плотность понижается. Это видно и по результатам наших измерений.

Т а б л и ц а 19

Описание исследованных алмазов и результаты определения их плотности

№ п/п	Характеристика алмаза	Месторождение	Вес образца, мг	Плотность, $\rho/\text{см}^3 \pm 0,00003$
Разновидность I (обычные кристаллы)				
1	Бесцветный октаэдр, изометричный	Трубка «Мир»	64,7	3,51543
2	Бесцветный двойник октаэдров, уплощенный	» »	92,7	3,51544
3	Бесцветный октаэдр, уплощенный	» »	96,0	3,51544
4	Бесцветный октаэдр	» »	102,5	3,51541
5	Светло-коричневый додекаэдрид	Урал	130,0	3,51546
6	Темно-коричневый октаэдрид	Бразилия	208,8	3,51538
7	Серовато-дымчатый октаэдр	Трубка «Мир»	157,3	3,51510
8	Розовато-лиловый, комбинационной формы	Южная Африка	63,6	3,51500
9	Зеленый, пятнисто окрашенный октаэдрид (природная пигментация)	Бразилия	174,6	3,51517
10	Темно-зеленый двойник октаэдров (искусственная окраска, вызванная облучением)	»	101,2	3,51288
11	Темно-зеленый (после отжига коричневым), искусственно окрашенный облучением	Трубка «Мир»	62,5	3,51170
12	Ярко-желтый додекаэдрид	Урал	42,1	3,51521
13	Ярко-желтый октаэдрид	Южная Африка	79,2	3,51527
Разновидность II				
14	Янтарно-желтый куб изометричный	Южная Африка	352,3	3,51509
15	То же	» »	32,7	3,51500
Разновидность III				
16	Светло-серый, куб, изометричный	Трубка «Айхал»	81,0	3,51330
Разновидность IV				
17	Серо-зеленый октаэдр с большими гранями куба и ромбододекаэдра	Африка	52,1	3,51095
18	Серовато-зеленый куб, изометричный	»	51,9	3,51067
19	Светлый желтовато-зеленый куб	»	48,6	3,51434
20	Желтовато-зеленоватый	»	55,1	3,51455
21	Темно-зеленый, кусочек оболочки	»	10,5	3,50869
Разновидность VI (баллас)				
22	Бесцветный, прозрачный	Урал	224,0	3,51511
23	Светло-серый, прозрачный	»	323,9	3,51462
24	Серый, полупрозрачный	»	139,4	3,51417
25	Темно-серый, непрозрачный	»	372,3	3,50985
26	Черный, непрозрачный	»	360,6	3,50884
Разновидность X (карбонадо)				
27	Темный зеленовато-серый, слабо пористый	Бразилия	127,4	3,4340

По среднему значению плотности ($3,51516 \text{ г/см}^3$) желтые алмазы оказались легче бесцветных и дымчато-коричневых. Минимальную плотность среди желтых кристаллов имеют наиболее интенсивно окрашенные (обр. 14 и 15). Ранее предполагалось, что желтая окраска алмазов обусловлена примесью Fe, Cr или Ti. Данные, полученные в последние годы, свидетельствуют о том, что эта окраска вызвана примесью азота, замещающего атомы углерода; это приводит к увеличению постоянной решетки, с чем связано понижение плотности.

Результаты прецизионного определения плотности опровергают ранее сделанный вывод о том, что желтые алмазы имеют плотность более высокую, чем бесцветные алмазы.

Полупрозрачные и непрозрачные алмазы с оболочками (coated diamonds), окрашенные в желтовато-зеленый, серо-зеленый и темно-зеленый цвет, имеют пониженную плотность по сравнению с различно окрашенными обычными прозрачными кристаллами. Минимальную плотность имеет сама оболочка ($3,50869 \text{ г/см}^3$). Отсюда можно сделать предположение, что чем толще оболочка на кристалле, тем должна быть ниже его плотность. Известно, что оболочка имеет наибольший объем в кристаллах этой разновидности, имеющих кубическую форму, поэтому у октаэдрических кристаллов, на которых оболочка бывает очень тонкой, плотность должна быть выше по сравнению с кубическими кристаллами. Однако полученные результаты не подтверждают этого. Большие колебания значений плотности у этой разновидности алмаза, очевидно, обусловлены различным количеством включений, как правило, находящихся во внешней оболочке.

Из поликристаллических разновидностей алмаза нами исследовались балласы и карбонадо. Балласы (шарообразные сферолиты) были отобраны по цвету: от бесцветного до совершенно черного. Окраска их зависит от темных включений графита. Плотность балласов закономерно изменяется в зависимости от интенсивности окраски, т. е. количества включений: бесцветный баллас имел плотность $3,51515 \text{ г/см}^3$, черный — $3,50884 \text{ г/см}^3$.

Карбонадо — скрыто зернистые образования алмаза — обычно пористы, в связи с чем их плотность может быть очень низкой. Слабо пористый образец, исследованный нами, имел плотность $3,434 \text{ г/см}^3$. Как известно из результатов пикнометрических замеров, плотность сильно пористых образцов может снижаться до $3,0 \text{ г/см}^3$. В связи с различной пористостью этих образований алмаза производить прецизионные определения их плотности не представляет интереса.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОВ

В последние годы в результате исследования различных свойств кристаллов алмаза выявлена возможность их использования в электронной промышленности для устройств транзисторов, счетчиков и других приборов. Алмазы, обладающие полупроводниковыми, счетными и другими электронными свойствами, имеют целый ряд преимуществ по сравнению с широко используемыми в промышленности кристаллами германия и кремния. Возможные области применения алмазов в электронике все время расширяются и вполне вероятно, что в недалеком будущем они сыграют большую роль в развитии этой промышленности. Электронные свойства алмазов изучены с разной степенью детальности. По некоторым из них уже имеются специальные монографии (Champion, 1963; Гомон, 1966), в которых подробно описываются полупроводниковые и другие свойства алмазов, в связи с чем в этой работе приводятся самые общие сведения об электронных свойствах алмаза.

Электропроводность алмазов. Практически при комнатной температуре алмазы являются диэлектриками, но они могут рассматриваться и как полупроводники с очень широкой запрещенной зоной $\Delta E = 5,7$ эв. Идеальные кристаллы алмаза, согласно теоретическим расчетам, должны иметь удельное сопротивление порядка 10^{70} см·ом (Champion, 1963). Примеси значительно снижают их удельное сопротивление: в подавляющем большинстве сопротивление кристаллов алмаза равно 10^{14} — 10^{16} см·ом. Среди безазотных алмазов типа II иногда находятся образцы со сравнительно низким удельным сопротивлением (от 25 до 10^8 см·ом). Такие алмазы, обладающие полупроводимостью, впервые были обнаружены Кастерсом (Custers, 1952) и обозначены как алмазы типа IIб. Установлено, что все алмазы, окрашенные в голубой и синий цвет, являются полупроводниками. Все полупроводниковые алмазы обладают проводимостью р-типа. Ранее предполагалось, что акцепторной примесью, обуславливающей полупроводниковые свойства этих алмазов, является алюминий (Lightowers, 1963); в настоящее время высказано мнение, что за это свойство, возможно, ответственна примесь бора (Collins, Williams, 1970).

Электропроводность алмазов зависит от температуры. Зависимость электропроводности от температуры у обычных алмазов типа I из якутских месторождений была изучена К. Н. Погодаевым (1960) и И. С. Рожковым и др. (1964). Ими установлено, что имеются три области различной зависимости электропроводности от температуры: 1) в области от 340° до 480° четко выражена экспоненциальная зависимость; величина энергии варьирует от 1,6 до 2,4 эв; 2) в области от 480 до 580 — 600° наблюдается такая же зависимость, но энергия колеблется от 1,8 до 2,8 эв; 3) в области от 580 до 700° С экспоненциальная зависимость не обнаруживается; характерный для всех кристаллов максимум появляется при 580 — 620° и при 680° С.

Фотопроводимость. В алмазах устанавливаются фототоки при освещении ультрафиолетовыми лучами с длиной волн 2100 — 3000 Å. При одновременном облучении алмазов инфракрасными и ультрафиолетовыми лучами фотопроводимость увеличивается приблизительно вдвое. Максимальная фотопроводимость у алмазов разных типов вызывается лучами различной длины волн: максимум фототока у алмазов типа I наблюдается при освещении их лучами с $\lambda = 2550$ — 2700 Å, у алмазов типа IIa — при $\lambda = 2250$ Å и второй максимум — при более длинных волнах (Конорова и др., 1965).

При одинаковых условиях фототок в алмазах типа II на порядок больше фототока, возбуждаемого в алмазах типа I.

Счетная проводимость. Известно, что при попадании быстрых частиц в фотопроводники в последних появляется импульс тока во внешней цепи. Это свойство может быть использовано в кристаллических счетчиках проводимости. Счетные свойства алмазов изучались и описывались рядом исследователей (Champion, 1952; Cotty, 1956; Taylor, 1956; Trott, 1953; Van der Velden, Freeman, 1950; Champion, Kennedy, 1956; Гомон, 1966).

Установлено, что алмазы типа II, обладающие повышенной фотопроводимостью, могут использоваться в счетчиках проводимости. Алмазы типа I также обладают этой способностью, но механизм их счета отличается от механизма счета алмазов типа II (Афанасьева, Конорова, 1963; Орлов, Афанасьева, 1966). Алмазы могут быть использованы и в сцинтилляционных счетчиках, так как они обладают способностью люминесцировать под воздействием радиоактивных частиц (Champion, 1963; Dean et al., 1960; Ralph, 1959, 1960; Champion, Kennedy, 1965; Гомон, 1966).

Электронный парамагнитный резонанс. Идеальные кристаллы алмаза, обладающие совершенной структурой, не должны

давать никакого спектра электронного парамагнитного резонанса. В природных кристаллах алмаза примеси некоторых элементов создают дефекты, обуславливающие парамагнитное поглощение.

Впервые У. В. Смит и др. (Smith et al., 1959_{1,2}) описали спектр ЭПР, обусловленный примесью азота, входящего в алмазы в виде изолированных атомов, замещающих атомы углерода в узлах решетки с sp^3 — гибридизацией валентных орбит. При этом один неспаренный электрон локализуется на связях N—C. Концентрация азота, находящегося в парамагнитном состоянии в алмазах типа I, по их замерам достигала 10^{15} — 10^{17} атом·см⁻³, т. е. в тысячи и десятки тысяч раз меньше общего количества примеси азота, достигающего порядка $4,20^{20}$ атом/см³. Позднее было установлено, что встречаются алмазы, относящиеся к типу Ib с относительно повышенной концентрацией парамагнитного азота, достигающей $5 \cdot 10^{18}$ — $5 \cdot 10^{19}$ атом·см⁻³ (Dyer et al., 1965; Du Preez, Raal, 1965). Такая же концентрация фиксируется в желто-зеленых оболочках алмазов IV разновидности (coated diamonds), для которых не характерно вхождение азота в форме плателетс, т. е. скопленный агрегированных атомов азота, не обладающих парамагнитными свойствами. Предполагается, что кроме азота, замещающего изоморфно углерод в решетке алмаза в виде изолированных атомов, спектры ЭПР индуцируются и другими азотными центрами, представляющими собой комбинацию одного атома азота с вакансией (NV), двух атомов с вакансией (N_2V), двух атомов с дислокацией (N_2D), одного атома с двумя вакансиями (NV_2), а также акцепторно-донорной парой N — Al (Соболев, Лисойван, 1974).

Некоторые линии в ЭПР-спектрах связываются с примесью алюминия, замещающего углерод, в связи с чем образуются «дырки», локализующиеся на связях Al—C (Smith et al., 1959). Определенное влияние оказывают изотопы C^{13} и N^{15} (Loubser, Du Preez, 1965).

Кроме указанных выше работ, описание результатов исследований явления электронного парамагнитного резонанса в природных алмазах сделано во многих статьях, в которых показываются спектры ЭПР и их особенности в различных кристаллах, а также дается интерпретация их природы (Соболев, Бокий и др., 1964; Самсоненко, 1964; Соболев, Бокий, Самсоненко, 1965; Лазукин, Терентьевский, 1969; Bleaney, Owen, 1965; Owen, 1965; Loubser, Wright, 1971; Loubser, Szendrei, 1971).

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОВ

Алмазы обладают очень высокой теплопроводностью. При различных температурах теплопроводность алмазов меняется. Как видно из рис. 75, алмазы типа II в определенном интервале температур проводят тепло в 5 раз лучше, чем Cu (Bergman, 1964). В связи с этим безазотные алмазы стали использоваться в некоторых приборах для отвода тепла от нагреваемых деталей. И. С. Рожков и др. (1964) исследовали зависимость теплопроводности от симметрии кристалла. Ими была установлена анизотропия теплопроводности: они отметили, что изотермические поверхности в кристаллах алмаза имеют форму эллипсоида вращения или, возможно, трехосного эллипсоида. По их данным, удельная теплоемкость вдоль оси L_3 изменяется от 0,523 до 0,554 кал/см·сек·град (среднее 0,547); вдоль оси L_4 — от 1,07 до 2,04 кал/см·сек·град.

Коэффициент теплового расширения алмазов рассчитывался по замерам увеличения постоянной решетки при нагревании и другими методами. Согласно данным Райта (Wright, 1965), у алмаза типа II при 800° С КТР был равен $4,7 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{K}$ и при 1700° С — $5,5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{K}$. По данным Майера и Больца

(из работы Bunting, Valkenburg, 1958), производивших измерения с помощью рентгеновских исследований, линейное увеличение алмаза при нагреве от 0 до 1400° С составило 0,58%; КТР при 25° С был равен $1,3 \cdot 10^{-6}$ и при 1400° С — $7,0 \cdot 10^{-6}$.

Дефектные кристаллы алмаза иногда раскалываются при нагревании. Однако совершенные кристаллы можно нагревать до температуры 1800—1850° С и мгновенно охлаждать; при этом они не разрушаются, а наоборот, по данным некоторых исследователей, упрочняются в связи с частичным снятием напряжений.

Полиморфный переход алмаза в графит в вакууме при нормальном давлении происходит при температуре около 1900° С, при этом в связи с большим увеличением удельного объема кристаллы алмаза разрушаются. В одной

из своих работ Сил (Seal, 1958) отметил, что при нагревании в вакууме до 1800° С кристалл алмаза весь почернел и на нем появились трещины, а при 2000° С он рассыпался на мелкие осколки. Характер преобразования кристалла алмаза в результате его перехода в графит почти по всему объему исследовался нами при нагревании алмазов в вольтовой дуге; в результате воздействия высокой температуры кристаллы сильно графитизируются, вспучиваются и растрескиваются.

Графит, развивающийся по алмазу в результате аллотропного превращения, представляет собой смесь α - и β -форм. Ось [0001] графита ориентирована параллельно оси [111] алмаза (Титова, Футергендлер, 1962; Grenville-Wells, 1952). На основании это-

го было установлено, что клифтонит не является псевдоморфозой по алмазу (Lonsdale, Milledge, 1965).

В литературе иногда указывается, что графитизация алмаза начинается при более низких температурах, так как наблюдается почернение его поверхности уже при 1000—1200° С. Однако нужно иметь в виду, что в данном случае полиморфный переход под влиянием температуры не происходит, а только образуется пленка графита на поверхности алмаза под воздействием кислорода. Такого вида «графитизация» алмаза может происходить даже при 650° С, что описывается ниже в разделе, посвященном химическим свойствам алмазов. Подробные данные о переходе алмаза в графит и других термических свойствах алмаза можно получить из специальных работ, посвященных этому вопросу (Bridgman, 1941; Evans, James, 1964; Berman, 1965).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОВ

Алмазы стойки по отношению ко всем кислотам; последние не оказывают никакого действия на их кристаллы даже при высоких температурах. С другой стороны, в расплавах щелочей, различных кислородных солей и металлов они сравнительно легко травятся. Опыты по травлению алмазов в этих средах проводились многими исследователями с различными целями:

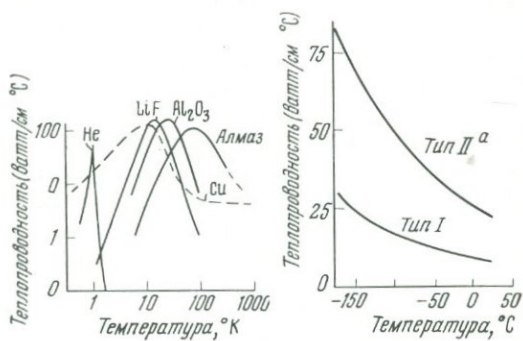


Рис. 75. Теплопроводность кристаллов алмаза (по Верман, 1970)

1 — изменение теплопроводности алмаза в зависимости от температуры и сравнение теплопроводности алмаза с теплопроводностью Cu, Al₂O₃, LiF и твердого He; 2 — теплопроводность алмазов типа I («азотных») и типа II («безазотных»)

моделирование форм растворения, исследование фигур травления, воспроизведение скульптур, наблюдаемых на природных алмазах, исследование скоростей травления различных граней и др.

Минимальная температура, при которой наблюдалось травление алмазов, была отмечена Пателом и Раманатаном (Patel, Ramanathan, 1962), производившими обработку алмазов в NaClO_4 и KClO_3 , т. е. в очень сильных окислителях. При большой экспозиции (181 час) образование треугольных фигур травления на гранях (111) в их опытах происходило при 380°C .

Некоторые исследователи производили травление алмазов в расплавах кимберлитов (Luzi, 1892; Frank, Puttick, 1958). Вполне очевидно, что в расплавах других пород алмазы также будут травиться в связи с воздействием на них кислорода, освобождающегося в результате термической диссоциации, а также частичного растворения углерода алмаза в силикатной среде. Алмазы травятся при высоких температурах в некоторых газовых средах: O , CO , CO_2 , H , пары воды, Cl (Frank, Puttick, 1958).

Большой практический и научный интерес имеют данные, полученные при исследовании реакций алмаза с кислородом при высоких температурах. Известно, что алмазы сгорают в струе кислорода при 720°C и на воздухе при 850°C . Однако при нагревании алмазов в системе с низким вакуумом (порядка 10^{-2} — 10^{-5} мм рт. ст.) под воздействием остаточного кислорода на их поверхности образуется черная плотная пленка графита, которая легко удаляется при кипячении в HClO_4 . Совместно с А. В. Бочко нами производилось исследование поверхностной графитизации алмазов под влиянием катализирующего воздействия остаточного кислорода, сохраняющегося в системе при вакууме порядка $3 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Алмазы нагревались в интервале температур 1100 — 1500°C . Исследовались два прозрачных обычных кристалла алмаза и два алмаза с темно-зеленой оболочкой (coated diamonds).

Было проведено четыре опыта последовательного нагревания алмазов в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при температурах 1100 , 1200 , 1300 и 1500°C .

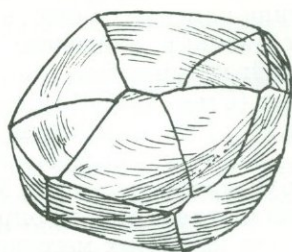
В результате температурной обработки отобранные алмазы в вакууме покрывались с поверхности черной, плотной графитовой пленкой, которая не удалялась царской водкой. После обработки алмазов измерялось сопротивление, относительно характеризующее степень (толщину) развития поверхностной графитовой пленки, обладающей проводимостью в отличие от алмаза. После промывки в концентрированной HClO_4 поверхностная пленка полностью удалялась и сопротивление, как и до опыта, становилось равным бесконечно большой величине. Суммарно во всех четырех опытах алмазы последовательно нагревались при температуре от 1100 до 1500°C в течение 19 час. При этом потери в весе каждого кристалла составили ничтожные величины (мг): $0,152$ (0,393%), $0,033$ (0,082%), $0,036$ (0,111%) и $0,017$ мг (0,055%). Суммарно все четыре алмаза потеряли лишь $0,238$ мг (0,237%). После четырех опытов все алмазы сохранили блестящую поверхность. Обычные кристаллы были совершенно прозрачны, как и до опыта, несмотря на длительную высокотемпературную обработку. Два кристалла IV разновидности (алмазы с оболочкой), имевшие первоначально темно-зеленый цвет, уже после нагревания при $t = 1100^\circ\text{C}$ оставались темными даже после удаления поверхностной черной пленки графита. После нагревания при $t = 1200^\circ\text{C}$ они стали совершенно черными. Однако черный цвет был вызван не графитизацией кристаллов по всему их объему, а почернением алмаза только вокруг микровключений, находящихся в большом количестве в пределах внешней зоны. Как установлено М. Сиилом (Seal, 1966), с включениями в оболочках кристаллов этой разновидности тесно ассоциирует

кислород. Очевидно, при высокотемпературной обработке алмаз графитизируется частично только на участках, граничащих с включениями, под воздействием этого кислорода. Между микровключениями алмаз сохраняет свой цвет; остается совершенно прозрачным и само внутреннее ядро кристалла, что хорошо видно в шлифах, сделанных из этих алмазов после их обработки.

Таким образом, в результате нагревания алмазов при температурах до 1500°C наблюдалась только лишь самая незначительная поверхностная графитизация алмаза, происходящая под влиянием воздействия незначительного количества кислорода, сохраняющегося в системе нагрева даже при высоком вакууме, равном 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст.; при более низком вакууме образуется относительно более толстая пленка, однако при сравнительно высоком парциальном давлении кислорода черная графитовая пленка стораёт, так как скорость ее образования становится меньше скорости окисления (выгорания).

ГЛАВА VII

НАХОЖДЕНИЕ АЛМАЗОВ В ПРИРОДЕ



Алмазы находятся в определенного типа каменных и железных метеоритах, в импактитах, в специфических земных породах — кимберлитах и встречающихся в них ксенолитах глубинных пород — эклогитов и пирроповых перидотитов, а также в различных по возрасту и генезису россыпях, в которые они попадают при разрушении коренных магматических алмазоносных пород. Ниже приводятся имеющиеся на сегодняшний день сведения о нахождении алмазов в природе. При изложении этого материала показываются различные точки зрения на происхождение алмазов в метеоритах, на генетическую связь алмазов с глубинными перидотитовыми интрузиями и на образование их в эклогитах. Гипотезы о генезисе алмазов в кимберлитах, являющихся единственными известными в настоящее время промышленноалмазоносными магматическими породами, рассматриваются в заключительной главе.

НАХОЖДЕНИЕ АЛМАЗОВ В МЕТЕОРИТАХ И ИМПАКТИТАХ

Впервые алмазы в метеорите были обнаружены М. В. Ерофеевым и П. А. Лачиновым (1888) при изучении каменного метеорита Новый Урей, представляющего собой углистый пироксено-оливиновый ахондрит (уреилит). Вывод о присутствии алмазов в этом метеорите был сделан указанными исследователями на основании того, что после многостадийной обработки порошка метеорита в различных кислотах и сплавления нерастворившегося остатка с кислым сернокислым калием ими были обнаружены мельчайшие крупинки, царапавшие корунд и имевшие высокий показатель преломления.

Эти крупинки были диагностированы М. В. Ерофеевым и П. А. Лачиновым как карбонадо. Безусловно, что идентификация, сделанная этими исследователями на основании указанных признаков, была недостаточно обоснована, но позднее их вывод был подтвержден более детальным изучением с применением рентгеновского анализа, позволившего установить присутствие зерен алмаза в нерастворившемся остатке этого метеорита (Ringwood, 1960). В 1964 г. после изучения химического состава семи каменных метеоритов из коллекции Академии наук СССР (Дьякова, 1964) нам был предоставлен Л. Г. Квашой для исследования нерастворившийся остаток от метеорита Новый Урей. Рентгеновские исследования, проведенные нами совместно с К. К. Абрашевым, также подтвердили присутствие алмаза в этом метеорите. Кроме того, в электронно-микроскопической лаборатории ИГЕМ АН СССР было сделано несколько снимков этого материала. В нем были обнаружены частицы, имевшие правильные гексагональные очертания, по всей вероятности, являющиеся кристалликами графита, и зерна неправильной формы, представляющие собой, очевидно, крупинки алмаза.

Кроме метеорита Новый Урей, известны еще четыре образца этого же типа каменных метеоритов, в которых также обнаружены алмазы: Гоалпара и Диалпур, найденные в Индии, соответственно, в 1868 и 1872 годах; Норс Хейг и Динго Пап Донга, найденные в Западной Австралии в 1961 и 1965 годах (Urey, 1957; Lipschutz, 1962; Виноградов, Вдовыкин, 1963; Виноградов и др., 1968; Вдовыкин, 1969, 1970).

В других исследованных с этой целью каменных метеоритах, относящихся к углеродсодержащим хондритам, алмазы не были найдены. Таким образом, установлена вполне определенная закономерность: алмазы находятся только в тех каменных метеоритах, которые представляют собой уреилиты, т. е. углелистые ахондриты.

Кроме каменных метеоритов, алмазы найдены в железном метеорите Каньон Дьябло. Впервые алмазы в этом метеорите были обнаружены в 1891 г. (Foote, 1891).

Позднее группа ученых (Lipschutz, Anders, 1961; Neumann et al., 1966) произвела детальное исследование вещественного состава этого метеорита и характера распределения в нем алмазов. Было установлено, что алмазы содержатся не во всех его образцах, а только лишь в тех, которые находились на валу метеоритного кратера и имели признаки кратковременного нагревания, возникшего от сильного удара.

В некоторых метеоритах (Magura, Youndeggin, Cosby, Creek, Toluca, Smithvilla, Canyon Diablo) находился клифтонит, представляющий собой графит в форме кубических, октаэдрических и куб-октаэдрических кристаллов (Haidinger, Partsch, 1846; Weinschenk, 1899; Fletcher, 1887; Huntington 1894; Вдовыкин, 1970). Первое время предполагали, что клифтонит представляет собой псевдоморфозу графита по кристаллам алмаза. Однако на основании исследования взаимной ориентировки структуры алмаза и образующегося по нему графиту было установлено, что у клифтонита ориентировка структуры по отношению к граням кристаллов не такая, какая она должна была бы быть в случае его развития по алмазу (Grenville-Wells, 1952). На основании этих данных, в настоящее время считается, что клифтонит не является псевдоморфозой по алмазу.

Алмазосодержащие метеориты в последние годы изучались детально многими учеными с целью выяснения характера находящихся в них алмазов, их распределения в метеоритах и генезиса. Было выяснено, что среди алмазов из метеоритов присутствуют не только алмазы с кубической структурой, но и зерна гексагональной модификации углерода, которой присвоено собственное наименование — лондейлит, в честь известной английской ученой К. Лондейл. В метеорите Каньон Дьябло зерна лондейлита составляют 30% от всей массы обнаруженных в нем алмазов. Размеры отдельных зерен алмаза и лондейлита очень незначительны, первых — 90 Å, вторых — 50 Å. Самые крупные зерна достигают размера нескольких сотен ангстрем. Агрегаты их совместно с графитом и силикатами могут иметь сравнительно большую величину — до $3 \times 3 \times 5$ мм (Вдовыкин, 1970). Черные зерна в уреилитах, принятые первое время за карбонадо, представляют собой алмаз-графитовые сростки с примесью незначительного количества камасита, троилита и хромита. М. Э. Липшутц (Lipschutz, 1964) установил, что в алмаз-графитовых сростках зерна алмаза имеют ясно выраженную преобладающую ориентировку. Зерна алмаза в этих сростках, согласно электронно-микроскопическим исследованиям, имеют размер порядка 1 мк (Вдовыкин, 1970). Морфологические исследования зерен алмаза в этих сростках показали, что все они имеют неправильную форму без каких-либо ясно выраженных кристаллографических очертаний.

Небезынтересно отметить, что Г. П. Вдовыкин при исследовании спектров

ЭПР алмазов из метеоритов установил присутствие в них азота в парамагнитном состоянии, что характерно для многих земных алмазов.

Относительно происхождения алмазов в метеоритах было высказано несколько гипотез.

Первое время было сделано предположение, что алмазы выкристаллизовывались при больших давлениях в глубинных зонах планетарных тел, давших начало метеоритам (Urey et al., 1956; Ringwood, 1960). Однако из этого следовало, что планетарные тела должны были бы иметь большие размеры, приблизительно равные размерам Луны. Кроме того, равновесия углеродсодержащих фаз в метеоритах, т. е. одновременного присутствия углестого вещества, графита и алмаза в этом случае не могло бы быть.

Липшутц и Андерс (Lipschutz, Anders, 1961) высказали предположение, что алмазы как в каменных, так и железных метеоритах возникли при ударе их о землю в результате развития при этом высокого давления. Однако с этой точки зрения необъяснимо, почему в этом случае алмазы отсутствуют в другом типе углеродсодержащих каменных метеоритов — углестых хондритах. Кроме того, образцы алмазоносных уреилитов очень небольшие по размеру, поэтому трудно ожидать, что при ударе о землю внутри них могут возникать высокие давления.

Позднее Картер и Кеннеди (Carter, Kennedy, 1964), не соглашаясь с выводом этих исследователей, снова склонились к мнению, что алмазы в уреилитах образовались под воздействием высокого гравитационного давления внутри планеты. Венторф и Бовенкерк, рассматривая вопрос о генезисе алмазов, отметили, что черные поликристаллические сростки алмазов в метеоритах, по их предположению, возникли при температуре около 1200°C и давлении порядка 55 000 бар (Wentorf, Bovenkerk, 1961).

В последнее время большинство исследователей пришли к выводу, что алмазы, находящиеся в уреилитах, образовались при соударении углестых хондритов в космическом пространстве во время движения их в поясе астероидов. При этом углестые хондриты приобрели характерную структуру уреилитов, которой они отличаются от хондритов (Вдовыкин, 1970_{1,2}). Алмазы в железном метеорите Каньон Дьябло возникли под воздействием высокого давления и температуры, развившихся при ударе метеорита о землю или же в момент космической катастрофы, приведшей к дроблению материнского метеоритного тела (Lipschutz, Anders, 1961).

В 1970 г. впервые В. Л. Масайтисом совместно с М. В. Михайловым и Т. В. Селивановской были обнаружены алмазы в импактитах, образовавшихся в гигантском метеоритном кратере на севере Сибирской платформы (Поигайская котловина). Импактиты и находящиеся в них алмазы описаны в работе В. Л. Масайтиса и др. (1972_{1,2}).

Алмазы из импактитов представляют собой мелкие (до 1,2 мм) неправильной формы мутноватые зерна, имеющие облик обломков. В этих зернах устанавливается также присутствие гексагональной модификации углерода — лонсдейлита. Вполне очевидно, что алмазы образовались одновременно с импактитами под воздействием высоких температур и давлений, возникших в углеродсодержащих породах в момент удара метеорита о земную поверхность.

Вероятно, что Поигайский метеоритный кратер не является единственным кратером такого рода, где имеются так называемые астроблемные алмазы. Согласно сообщению Э. А. Витриченко и Ю. А. Полканова (1972), среди алмазов, находимых в россыпях Украины, встречаются алмазные зерна, имеющие аналогичный облик с алмазами из импактитами Поигайского кратера, содержащие характерную для алмазов этого генезиса гексагональную модификацию — лонсдейлит.

НАХОЖДЕНИЕ АЛМАЗОВ В ЗЕМНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

До открытия в 1871 г. в Южной Африке алмазоносных кимберлитов о характере материнских коренных пород, с которыми алмазы связаны генетически, ничего определенного известно не было. Высказывались разные предположения, которые, как правило, основывались на малодостоверных материалах. Можно было бы привести целый список пород наряду с кимберлитами, которые считались источниками алмазов (см., например, Ball, 1930; Трофимов, 1939), но впоследствии было доказано, что алмазы в своем происхождении с ними не связаны. Высказывается мнение, что кроме кимберлитов, проявляющихся только на древних платформах и щитах, в некоторых геосинклинальных областях, где известны находки алмазов, последние связаны с глубинными перидотитовыми интрузиями (Трофимов, 1967). Кроме кимберлитов, а также предполагаемой связи алмазов с перидотитами, достоверно алмазы были обнаружены в эклогитах и серпентинизированных пироповых перидотитах, находящихся в виде ксенолитов в кимберлитовых трубках.

Существующие представления о генетической связи алмазов с перидотитами

Перидотитовый тип коренных месторождений алмаза стал выделяться после сообщения Камселла и Дрессера (Camsell, 1911; Dresser, 1914) о том, что минералогом Джонсоном были обнаружены мелкие кристаллики алмаза в шлифах хромитов, взятых из перидотитов в Британской Колумбии, а также в провинции Онтарио и Южный Квебек.

Камселл и Дрессер привели описание найденных кристалликов. Ими было отмечено, что они очень мелкие, прозрачные, имели форму правильных октаэдров, иногда в комбинации с кубом, люминесцировали под действием emanации радия, содержали жидкие и газовые включения. Кроме того, среди них находились неправильные по форме желтые и коричневые зерна. На сообщении этих авторов ссылаются некоторые исследователи для доказательства существования перидотитового типа коренных месторождений алмаза (Трофимов, 1947, 1967; Шафрановский, 1964; Соболев, 1951 и др.). В 1947 г. в Канаде были проведены ревизионные работы для выяснения алмазоносности ультраосновных пород, отмеченных в статьях Камселла и Дрессера, однако предположения этих авторов не подтвердились (Fields, 1949). Позднее, в 1956 г. Геологической службой Канады было опубликовано сообщение, что за алмазы ошибочно принимались кристаллики периклаза, синтезировавшегося в процессе высокотемпературного разложения проб (Sinkankas, 1961).

Как известно, аналогичная ошибка была сделана при исследовании ультраосновных пород в Восточном Саяне, в связи с которой выделялся особый «саянский emanационный тип» коренных источников алмаза (Шестопалов, 1938; Трофимов, 1939, 1947); несостоятельность выделения этого генетического типа показана в работе Н. П. Михайлова и Е. Д. Поляковой (1959).

В литературе имеются указания, что на острове Калимантан (Борнео), в районе р. Помали в брекчированных перидотитах было найдено два мелких кристалла алмаза, однако генетическая связь их с этими породами с полной достоверностью не установлена (Соболев, 1951).

Таким образом, можно сделать вывод, что генетическая связь алмазов с такими перидотитовыми интрузиями, которые образуют большой протя-

женности пояса, например на Урале, в Австралии, Канаде, США не может считаться достоверно установленной. В связи с этим выделение перидотитового типа месторождений алмазов, основанное на представлениях об алмазоносности подобного рода интрузий, является гипотезой, не подтвержденной непосредственным нахождением в них алмазов.

Вероятно, что источниками россыпных алмазов в геосинклинальных областях и, в частности, на Урале являются палеозойские кластические породы, в которые алмазы попали в процессе их формирования в результате разрушения кимберлитов, находившихся в краевых частях платформы, откуда шел снос обломочного материала.

В своей работе, посвященной генезису алмаза, А. Ф. Вильямс (Williams, 1932) сообщал, что, кроме эклогитов, он находил алмазоносные ксенолиты перидотитов и пироксенитов. Однако эти образцы не были детально описаны или сохранены, как это сделано с некоторыми ксенолитами алмазоносных эклогитов.

Недавно в Якутии в трубке «Айхал» было найдено несколько образцов пироповых серпентинитов, содержащих алмазы (Соболев, Най и др., 1969). Исследователи, изучавшие эти образцы, полагают, что они представляют собой обломки полностью серпентинизированных гранатовых перидотитов или оливинитов, генетически связанных с кимберлитовой магмой, зарождающейся в верхней мантии. Это в какой-то мере подтверждает сообщение А. Ф. Вильямса.

Н. Н. Сарсадских и В. С. Ровша (1960) предполагают, что все алмазы в кимберлитах генетически связаны с глубинными пироповыми перидотитами, при плавлении которых образуется кимберлитовая магма, выносящая алмазы в верхние зоны земной коры. По представлениям Дж. Б. Даусона (Dawson, 1974), в верхних зонах мантии находятся флогопитсодержащие перидотиты, при расплавлении которых на глубине их залегания происходит кристаллизация алмазов. А. Р. Ланг (Lang, 1970) считает, что в верхней мантии существуют необходимые условия для кристаллизации алмаза, и при частичном выплавлении материала мантии, в отдельных ее очагах возникают породы, обогащенные алмазами (до 1%).

Факты алмазоносности пироповых перидотитов, находящихся в виде ксенолитов в кимберлитах и представляющих собой обломки глубинной породы, родственной кимберлитам, позволяют считать, что на глубине существуют алмазоносные перидотитовые породы, в связи с чем можно выделить проблематичный перидотитовый генетический тип месторождений алмаза, подобный эклогитовому типу, описание которого приводится ниже.

Нахождение алмазов в эклогитах

Впервые алмазы в ксенолите эклогита были обнаружены в 1897 г. в Южной Африке в кимберлитовой трубке «Нью-Ленд». Они были исследованы Боннейем, который высказал гипотезу, что все алмазы, находящиеся в кимберлитовых трубках, связаны генетически с эклогитом, образующимся на глубине, и попадают в кимберлит в результате дезинтеграции или расплавления этой породы при внедрении кимберлитовой магмы (Bonney, 1899). Ксенолиты эклогита с алмазами, как сообщает А. Ф. Вильямс (Williams, 1932), находились и в других кимберлитовых трубках в Южной Африке (трубки «Ягерсфонтейн» и «Краун»). При описании алмазов из ксенолитов эклогита Вагнер (Wagner, 1914) отметил, что эти алмазы, вес которых не превышает одного карата, всегда имеют форму октаэдра с острыми ребрами и гранями, составленными из перекрывающих друг друга пластинок.

В противоположность большинству алмазов, найденных в кимберлитах, в них не замечается следов растворения или коррозии.

А. Ф. Вильямс, описывая имевшиеся у него образцы эклогитов с алмазами, обратил внимание, что в этих маленьких желваках находится много сотен мелких алмазов, около 1 мм в диаметре. В некоторых участках желваков эклогита иногда наблюдались скопления алмазов. Таким образом, уже при изучении первых образцов эклогита с алмазами была установлена некоторая морфологическая особенность находящихся в них кристаллов алмазов и чрезвычайно высокое содержание последних.

В 1958 г. ксенолит эклогита был найден в Якутии в кимберлитовой трубке «Мир». Этот образец детально исследован и описан А. П. Бобриевич, Г. И. Смирновым и В. С. Соболевым (1959).

Описание алмазов, находящихся в эклогите из трубки «Мир», сделано З. В. Бартошинским (1960). Некоторые фрагменты этого эклогита, раздробленного для исследования, также изучались нами с целью выяснения характера кристаллов алмаза. Прежде всего следует отметить, что в найденных в трубке «Мир» образцах эклогита с алмазами содержание последних исключительно высокое. Кристаллы алмаза имеют форму октаэдров со ступенчато-пластинчатым характером строения граней, так же как и в африканских образцах. Все они представляют собой обычную разновидность (I) прозрачных кристаллов. Некоторые физические свойства алмазов из эклогитов изучены Е. В. Соболевым и др. (1966).

В последние годы как в Якутии, так и в Африке были найдены еще несколько ксенолитов эклогита с алмазами.

Касаясь алмазоносности ксенолитов эклогита и правомерности выделения эклогитового генетического типа, прежде всего следует рассмотреть существующие представления о генезисе эклогитовых желваков в кимберлитах. Одни исследователи полагают, что эклогиты с алмазами представляют собой обломки глубинной магматической породы, образующейся в результате раскристаллизации вещества верхней мантии (Williams, 1932; Бобриевич и др., 1959; Сарсадских, Ровша, 1960).

В. С. Трофимов (1967) считает, что эклогиты являются метаморфизованными обломками гиперстен-плагиоклазовых сланцев архея, претерпевших контактовый и динамический метаморфизм, приведший к их эклогитизации в проблематических промежуточных очагах (см. гл. X). Алмазы в них возникли за счет графита, находящегося в этих сланцах, под влиянием высоких температур и давлений. Так как эклогиты встречаются в кимберлитах в виде обломков (ксенолитов), то с точки зрения В. С. Трофимова следует полагать, что метаморфизм их происходил в твердой фазе, без расплавления. Следовательно, в этих условиях мог осуществляться только прямой переход структуры графита в структуру алмаза. Как известно из экспериментальных работ, для этого требуется очень высокая температура и давление порядка 120 кбар (Верещагин и др., 1965). Кроме того, в этом случае алмаз развивался бы как псевдоморфоза по графиту, однако морфология кристаллов алмаза, находящихся в ксенолитах эклогитов, не подтверждает этого.

Наряду с этими взглядами, высказано предположение, что ксенолиты эклогита, так же как перидотита и пироксенита, находящиеся в кимберлитовых трубках, образуются в результате сегрегации ранних минералов (среди которых были и алмазы), выделявшихся в ультраосновной магме в интертеллурическую стадию (Милашев, 1965). Эта точка зрения кажется маловероятной с петрогенетической позиции.

По нашему мнению, наиболее правдоподобны те представления, согласно которым алмазы в эклогитах кристаллизуются из магматического расплава, связанного с выплавлением материала верхней мантии и являющегося при

соответствующих условиях раскristаллизации родоначальником глубинных эклогитовых пород (Хитаров и др., 1971).

Ксенолиты эклогитов в кимберлитах являются обломками этих пород, вынесенными из глубин кимберлитовой магмой. Нахождение алмазов в эклогитах дает основание выделять эклогитовый генетический тип месторождений алмаза, который, как и перидотитовый тип, имеет большое научное значение для выяснения условий образования алмазов в природе.

Нахождение алмазов в кимберлитах

Кимберлиты — единственные промышленно-алмазоносные породы, проявляющиеся в верхних частях земной коры. Впервые алмазоносные кимберлиты были найдены в Южной Африке. В 1871 г. были открыты первые трубки «Кимберлей» и «Де-Бирс», а в скором времени после этого в этом же районе еще целый ряд трубок («Дютойтспен», «Бултфонтейн», «Вессельтон», «Ягерсфонтейн» и др.).

В настоящее время кимберлитовые месторождения, кроме ЮАР, известны во многих странах Африки: Заир, Габон, Танзания, Южная Родезия, Сьерра-Леоне, Гвинея, Мали, Ангола, Намибия, Ботсвана, Лесото и др. (Ружицкий, Скульский, 1971).

Несмотря на очень длительную историю эксплуатации месторождений алмазов в Индии, в этой стране только в 1930 г. были открыты алмазоносные кимберлитовые трубки в районе селения Маджгаван (Spencer, 1953; Mathur, 1963), а затем западнее этого района — кимберлитовые породы, залегающие в пределах гранитного массива Бундельханда (Трофимов, 1963).

В США, в штате Арканзас, недалеко от г. Мерфрисборо в 1906 г. алмазы были найдены в кимберлитоподобных перидотитах. Здесь закартированы две площади алмазодержащих пород: одна у р. Прери (приток Малой Миссури), где производилась добыча алмазов, и вторая южнее, где имеются обнажения трех трубчатых тел кимберлитоподобных пород, называемых «Кимберлей», «Америкен» и «Блек Айк» (Sinkankas, 1959).

Кимберлитоподобные породы найдены и описаны в Канаде в районе оз. Бэчлор (Watson, 1955), в США в штатах Нью-Йорк и Кентукки (Sinkankas, 1959), в Австралии в Новом Южном Уэльсе (Pittman, 1901; Lovering, 1959, 1964; Lovering, Morgan, 1963), на о-ве Калимантан (Борнео) в районе р. Памали (Трофимов, 1947; Соболев, 1951).

В последние годы появилось сообщение о нахождении алмазоносных кимберлитов в Испании.

В 1954 г. была открыта первая алмазоносная кимберлитовая трубка в Якутии, названная «Зарницей». В следующем году обнаружены трубки «Мир» и «Удачная», а затем «Айхал». К настоящему времени в различных районах Восточной Сибири установлено несколько сот проявлений кимберлитов.

Первые описания кимберлитов были сделаны в работах Льюиса (Lewis, 1877, 1897), Вагнера (Wagner, 1909). Дю-Тойта (Du Toit, 1906), Вильямса (Williams, 1932) и других исследователей, изучавших южноафриканские месторождения. После открытия в 1957 г. кимберлитовых трубок в Якутии опубликован целый ряд монографий и статей (Бобривич и др., 1959; Уханов и др., 1959; Шейнманн, 1957, 1961; Кухаренко, 1962; Ковальский, 1963; Милашев, Крутойрский и др., 1963; Милашев, Рабкин, 1963; Бобривич и др., 1964; Милашев, 1965; Лебедев, 1957, 1966; Трофимов, 1967; Францесон, 1968; Жабин, Сурина, 1970 и др.), в которых дается подробная характеристика кимберлитов и рассматриваются вопросы генезиса ультрабази-

товых пород и кимберлитов как одной из их фаций. Приведем краткую характеристику кимберлитов по имеющимся в указанных работах материалам.

Проявление кимберлитов известно только на древних платформах и щитах. В некоторых геосинклинальных областях (о-в Калимантан, Арканзас, США) установлены алмазоносные кимберлитоподобные породы, отличающиеся от кимберлитов почти полным отсутствием щелочей и приближающиеся по своему составу к перидотитам. Кимберлиты залегают в виде неков (трубок), даек, жил, силлов и представляют собой ультраосновную породу с щелочным уклоном, имеющую порфириковую структуру. По мнению большинства исследователей, в своем происхождении они связаны с щелочно-ультраосновной магмой, зарождающейся в верхней мантии и поднимающейся по глубинным разломам в верхние зоны земной коры.

Изучение размещения кимберлитовых трубок на платформах показало, что они приурочены в основном к краевым частям областей перегиба земной коры, которые были наиболее благоприятны для возникновения глубинных разломов и поднятия из верхней мантии щелочно-ультраосновной магмы (Страхов, 1968). Как правило, находится группа трубок, размещение которых контролируется глубинными разломами и структурой осадочного чехла.

Образование грубчатых тел кимберлитов, или, как их принято называть, трубок взрыва, связано, очевидно, с взрывоподобным прорывом верхнего осадочного чехла ультраосновной магмой, обогащенной летучими компонентами и поднимающейся под большим давлением. В кимберлитах присутствует большое количество ксенолитов осадочных пород, слагающих верхние части платформы и прорываемых при формировании трубок взрыва, а также глубинных пород, залегающих на пути следования поднимающейся магмы. Нередко в кимберлитах находятся также ксенолиты кимберлита более ранней генерации, что свидетельствует о формировании их в несколько стадий.

Развитие кимберлитового вулканизма происходило в разные геологические эпохи. Имеются признаки проявления алмазоносных кимберлитов в докембрии, о чем свидетельствуют факты нахождения алмазов в кластических породах докембрийского и нижнепалеозойского возраста («филлиты» в Бразилии, докембрийские конгломераты Витватерсранда в Южной Африке, в Индии, нижнеордовикские отложения на Урале). Известные в настоящее время кимберлиты в Африке имеют мезозойский возраст. На Сибирской платформе известны кимберлиты допермские, триас-нижнеюрские и верхнеюрские-меловые.

С петрографической точки зрения среди кимберлитов различают три группы, отличающиеся некоторыми генетическими особенностями: массивные кимберлиты, эруптивные брекчии кимберлитов и кимберлитовые туфы и туфобрекчии. Кроме того, внутри этих трех групп выделяются базальтоидные кимберлиты с преобладанием вкрапленников оливина и слюдяные кимберлиты лампрофирового ряда, относительно обогащенные флогопитом (5—10%). Среди включений разнообразных пород в кимберлитах находятся обломки глубинных пород, родственных кимберлитам (дуниты, перидотиты, пироксениты, гранатовые пироксениты, эклогиты, слюдиты), а также метаморфических и осадочных пород. В связи со сложностью петрографического состава кимберлитов и нахождением в них разных пород, иногда возникают трудности в решении вопроса, является тот или другой минерал генетически связанным с собственно кимберлитом или же с ксенолитами включений, находящихся в кимберлитах. Кроме того, из-за сильного изменения кимберлитов в процессе автотоморфизма в них развиваются вторичные минералы, а в некоторых случаях находятся минералы, связанные с наложенными метасоматическими и гидротермальными процессами.

Основными собственными минералами кимберлитов являются: оливин (двух генераций), пироксены (энстатит, диопсид, хромдиопсид), флогопит (двух генераций), ильменит (пикроильменит), гранаты (пироп, пироп-альмандин), перовскит, хромшпинелиды, циркон, алмаз, графит, магнетит, апатит, монтичеллит, мелилит и муассанит. Кроме того, в кимберлитах находятся серпентин, амфиболы, хлорит, вермикулит, тальк, таумасит, серпофит, керолит, карбонаты, магнетит, сфен, рутил, барит, циркон, кварц, гипс, сульфиды, амакинит, целестин, стронцианит и другие минералы, связанные с находящимися в кимберлитах ксенолитами родственными им пород, а также образовавшиеся в результате изменения первичных минералов в процессе автометаморфизма и других поздних наложенных на кимберлиты процессах.

Такие минералы, как оливин, пироксены, хромшпинелиды, ильменит, пироп, циркон, флогопит, которые находятся в кимберлитах в виде акцессорий, порфиновых вкрапленников и ксенокристаллов, составляют группу протоматматических минералов, образующихся в раннюю стадию магматического процесса. В эту же группу включается алмаз. Однако представления о генезисе алмаза в кимберлитах так же, как и самих кимберлитов, очень противоречивы, и отнесение алмаза и ряда других сопутствующих ему минералов в кимберлитах в ту или иную генетическую группу зависит от точки зрения на их происхождение.

Некоторые исследователи, стоящие на точке зрения глубинного магматического происхождения алмазов, считают алмаз и пироп типоморфными минералами кимберлита, позволяющими отличать их от очень близких им по химическому и минералогическому составу ультраосновных пород, таких как маймечиты, мелилитовые базальты и др. (Милашев, 1961; Милашев и др., 1963). Другие отмечают, что флогопит в фенокристаллах также является типоморфным минералом кимберлита, так как в близких с ним породах этот минерал несколько отличается по химическому составу (Жабин, Сурина, 1970). Алмазоносные кимберлитовые трубки, имеющие промышленную ценность, встречаются редко и составляют 0,3—2,5% от общего числа находимых в различных областях кимберлитов. В последние годы было установлено, что алмазоносными могут быть не только трубки взрыва, а также кимберлитовые жилы и дайки.

Алмазы в кимберлитах распределяются крайне неравномерно, и содержание их сильно колеблется в различных участках трубки (Боткунов, 1964). В большинстве случаев отмечается падение содержания алмазов с глубиной.

Величина кристаллов алмаза, находимых в кимберлитах, колеблется в широких пределах. В основной массе кимберлита находится большое количество алмазной мелочи размером менее 0,5 мм. Среди общей массы извлекаемых алмазов по числу кристаллов мелочь резко преобладает над количеством сравнительно крупных кристаллов. Отсюда при подсчете среднего веса кристаллов алмаза имеет большое значение установление нижнего предела размера кристаллов, включаемых в подсчет. Обычно в практике извлекаются алмазы от 0,5—1 мм и выше.

Самый крупный в мире кристалл алмаза, названный «Куллианом» был найден в 1905 г. в трубке «Премьер». Его вес был равен 3106 метрических карат (621,2 г), причем кристалл этот был сильно околот.

Крупные кристаллы алмаза ювелирного качества, которым обычно присваиваются имена, находятся редко. Наибольшее число их было найдено в Южной Африке. В работе А. Ф. Вильямса приводится интересная статистика о нахождении больших кристаллов алмаза в южноафриканских месторождениях за 50 лет (с 1880 по 1930 г.): свыше 1000 карат — 3 (в том числе «Куллиан»), от 500 до 1000 карат — 11, от 400 до 500 карат — 16, от 300 до 400 карат — 34, от 200 до 300 карат — 57, от 100 до 200 карат — 595.

Значительно меньше крупных алмазов найдено в Индии (самый крупный «Великий Могол» — 793,6 карат). Несколько больших ювелирных кристаллов извлечено из россыпей в Бразилии (самый крупный «Президент Варгас» — 726,6 карат). Единичные крупные кристаллы находились в некоторых других странах.

НАХОЖДЕНИЕ АЛМАЗОВ В РОССЫПЯХ

Наиболее широко распространены россыпные месторождения алмазов различного возраста и разных генетических типов (аллювиальные, речные и прибрежно-морские, ледниковые, эоловые, элювиальные, делювиальные, пролювиальные, а также смешанного генезиса), в которые алмазы попадают либо непосредственно из материнских коренных магматических пород, либо из более древних ископаемых россыпей, представленных обычно в различной степени метаморфизованными кластическими породами.

Впервые алмазы стали добываться в россыпях за несколько веков до нашей эры в Индии, вблизи древней крепости Голконда (позднее в этом районе был построен город Хайдарабад). Здесь были найдены знаменитые исторические алмазы: Орлов — 199, Шах — 88,7, Кох-и-Нур — 108, Регент (Пит) — 136,8, Хоупе (синий) — 44,5, Дрезден (зеленый) — 41,0, Флорентиец (желтый) — 137,2 и др.¹ Аллювиальные месторождения в Индии разрабатывались в бассейнах рек Пеннер, Кришна, Годавари, Маханади, Брахмани и на территории Центральной Индии в районе г. Панна. Кроме речных россыпей, алмазы известны также в древних конгломератах предположительно кембрийско-силурийского возраста (провинции Андхра и Шахидан).

В VI—X вв. (точно не установлено) алмазы были найдены в россыпях южной части о-ва Калимантан (Борнео). Алмазы добывались здесь в незначительном количестве и вывозились вместе с индийскими в другие страны. На о-ве Калимантан разрабатывались древние и современные речные россыпи (бассейн рек Риам-Кива, Риам-Канан, Барито, Ландак, Секоян, Капуас), а также алмазоносные конгломераты. Единичные находки алмазов известны в аллювиальных отложениях в северной части острова в Сараваке и Северном Борнео. Незначительное число кристаллов алмаза найдено в Индонезии в россыпях на островах Ява и Суматра. Имеются сведения о находке единичных кристаллов алмаза в аллювиальных отложениях в Таиланде и на о-ве Цейлон.

Небольшие аллювиальные месторождения алмазов известны в Австралии, где впервые кристаллы этого минерала были найдены в 1851 г. в Новом Южном Уэльсе. Здесь алмазоносные россыпи локализируются в бассейнах рек Гвидир, Маккуори и др. Небольшое количество алмазов было найдено в Квинсленде, Виктории, Южной и Западной Австралии и на о-ве Тасмания.

В Китае алмазы были известны 200—300 лет тому назад, и до первой мировой войны в незначительном количестве добывались в провинции Шаньдун. В 1953 г. начаты планомерные поиски и разведка алмазоносных россыпей в провинциях Шаньдун (бассейн рек Ие-хо и Шу-хо) и Хунань (бассейн р. Юаньцзян, притока р. Янцзы), в результате чего установлена выдержанная алмазоносность аллювия на большом протяжении этих рек и их притоков. Россыпные алмазы были обнаружены также в провинции Юньнань и на о-ве Хайнань.

В 1867 г. в аллювиальных отложениях были обнаружены первые алмазы в Южной Африке. Вскоре после этого богатые россыпи стали разрабаты-

¹ Указаны веса ограненных кристаллов в каратах. Следует учитывать, что при огранке теряется не менее 50% первоначального веса камня.

ваться в бассейне р. Вааль. Позднее в Южной Африке богатейшие россыпные месторождения были открыты в Малом Намакваленде и Лихтенбурге (соответственно в 1925 и 1926 годах). В 1903 г. найдены первые алмазопосные россыпи в Заире (р. Мутендоле, приток р. Луалабы), в 1910 г. в притоках р. Касаи, в 1919 г. на р. Бушимае, которые до настоящего времени занимают первое место по объему добычи россыпных алмазов. С течением времени алмазопосные отложения установлены во многих странах Африки (Ангола, Намибия, Танзания, Гана, Гвинея, Мали, Сенегал, Сьерра-Леоне, Берег Слоновой Кости).

В Южной Африке известны очень древние конгломераты системы Витватерсранд, датируемые протерозоем, в которых наряду с золотом и ураном было найдено несколько десятков алмазов. Этого же возраста алмазопосные конгломераты известны в Гане (Бирима) и в пределах алмазопосной площади Тортья (Берег Слоновой Кости). В Конго вторичными источниками россыпных алмазов являются конгломераты свиты Кванго и серии Калахари, а также песчаники и конгломераты Лубилашской формации, относимой по возрасту к триасу.

В начале XVIII в. аллювиальные россыпные месторождения алмазов были найдены в Южной Америке, в Бразилии (штаты Баия, Мату-Гросу, Минас-Жерайс, Гояс, Парана, Пиауи и др.), затем в Республике Гайана, Венесуэле, Французской и Нидерландской Гвиане. Единичные находки алмазов известны также в Боливии.

В Бразилии в штате Минас-Жерайс (р-н Диамантина) имеются алмазопосные сильно метаморфизованные породы, называемые «филлитами» и относимые к протерозойскому времени. Кроме того, установлена алмазопосность песчаников и конгломератов, имеющих кембрийский, нижнепермский и меловой возраст (штаты Парана и Минас-Жерайс).

В Северной Америке первые находки алмазов были сделаны в аллювиальных отложениях в штатах Джорджия и Северная Каролина еще в 1843 г. После этого в различное время единичные алмазы находились в речных долинах и ледниковых отложениях во многих местах, но в основном в пределах трех крупных площадей, расположенных в западной части США, в Аппалачской горной системе и на территории Великих Озер. В западных районах США алмазы найдены в отложениях рек в штате Калифорния, Монтана и Техас. В пределах Аппалачской горной системы алмазы находились в штатах Вирджиния, Западная Вирджиния, Северная Каролина, Теннесси, Южная Каролина, Джорджия, Алабама и Арканзас. В районе Великих Озер единичные находки известны в штатах Висконсин, Мичиган, Иллинойс, Индиана, Огайо. Описание алмазов и условий их нахождения в разных районах США сделано в ряде работ (Branner, 1929; Blank, 1934; Sinkankas, 1959; Vierthaler, 1961; Cunn, 1968; Трофимов, 1947, 1963, 1967; Соболев, 1951).

В Чехословакии в области Чешского Среднегорья, где с XIII в. добывались из россыпей пиропы, было найдено три мелких кристаллика алмаза (первая находка — 1869 г., вторая — 1927 г. и третья — 1959 г.). Эти алмазы описаны в работе Р. Крала (1964), Ю. Коуржимского и Ю. Кутила (Kourimsku, Kutil, 1959)¹.

В России первый алмаз был найден на Урале в 1829 г. После этого находки единичных кристаллов алмаза повторялись неоднократно при разработке золото- и платиноносных россыпей. До 1938 г. в различных районах Урала в россыпях было найдено 270—300 кристаллов. Они были описаны

¹ Подробные сведения о нахождении алмазов в зарубежных странах содержатся в ряде работ (Трофимов, 1947, 1963, 1967; Соболев, 1951; Ружицкий, Скульский, 1971 и др.).

в работах Г. Розе (1837), И. Паррота (1838), П. В. Еремеева (1871, 1891, 1893), Н. И. Кокшарова (1871) и в сводной работе А. Е. Ферсмана (1922).

После 1938 г. в результате специально организованных поисково-разведочных работ была установлена алмазоносность современных и третичных аллювиальных отложений многих рек Западного склона Урала и Тимана. Описание уральских алмазов на основании исследования большого материала сделано в работе А. А. Кухаренко (1955).

При опробовании кластических пород с целью выяснения источников алмаза на Урале единичные кристаллы алмаза были найдены в нижнеордовикских кварцевых песчаниках и гравелитах в районе горы Песочной (среднее течение р. Межевой Утки и горы Сидоровой, бассейн р. Серебряной и р. Шайтанки).

В 1963—1965 гг. в Красновишерском районе большое количество кристаллов было обнаружено на Ишковском участке, где широко развиты отложения такатинской свиты среднего девона, сложенной песчаниками с прослоями и линзами гравелитов и конгломератов. Исследование первых 282 кристаллов, найденных в этих породах, было проведено нами в 1966 г. В результате выявлены признаки связи их с такатинской свитой отложений среднего девона и сходство характера алмазов из этой свиты с алмазами, добываемыми из четвертичных аллювиальных россыпей в этом районе и других районах Урала.

На Сибирской платформе первые алмазы обнаружены в самом конце XIX в., в русловых отложениях р. Большой Пит. Описание их сделано в работах П. В. Еремеева (1898, 1899). Основываясь на этих сведениях, в начале организации специальных поисковых работ на алмазы в Сибири первые исследования были проведены в этом районе. В результате здесь было найдено еще несколько кристаллов алмаза.

В 1949 г. россыпи алмазов были выявлены на р. Вилюй. Позднее россыпные месторождения алмазов были установлены в отложениях рек многих областей Западной Якутии: Ботуобинской, Далдыно-Алаkitской, Марха-Тюнгской, Приленской, а также в юго-западной части Сибирской платформы, в Тунгусском бассейне.

Кроме аллювиальных, пролювиальных и элювиально-делювиальных россыпей, в Западной Якутии алмазы обнаружены в кластических породах верхне- и нижнеюрского, келловейского и нижневолжского возраста (Прокопчук, 1965; Прокопчук, Израилев, 1962, 1964; Прокопчук, Сусов, 1960).

Описание геологического строения различных алмазоносных областей Сибири вещественного состава россыпей и характера находящихся в них алмазов сделано во многих работах (Бобриевич и др., 1959; Равский, 1959; Дибров и др., 1960; Плотникова и др., 1960; Бартошинский, 1961; Одинцова, Файнштейн, 1961; Михалев, Аржанов, 1962; Одинцова и др., 1962; Орлов, Прокопчук, 1965; Одинцова, Смирнова, 1965; Леонов и др., 1966; Михалев и др., 1967; Рожков и др., 1967).

Кроме Урала и Сибири, в последние годы было установлено широкое распространение мелких алмазов в кайнозойских россыпях Украины (Кашкаров, Полканов, 1964, 1965; Кашкаров и др., 1968; Еременко, 1966; Юрк и др., 1966, 1970; Бобриевич, Гончаров и др., 1970), а также присутствие алмазов в цирконо-титановых россыпях Казахстана (Кашкаров, Полканов, 1971).

До открытия в 1871 г. первых коренных месторождений алмазов в Африке на протяжении многих веков россыпи являлись единственными источниками алмазов. В первые десятилетия после открытия коренных месторождений, когда стали разрабатывать их обогащенные в результате выветривания верхние зоны, роль россыпей как источников алмаза снизилась,

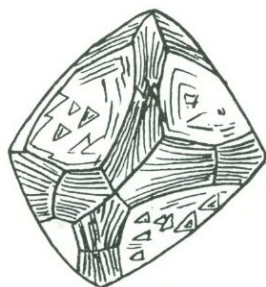
но позднее в связи с нахождением очень богатых россыпных месторождений в Малом Намакваленде, Лихтенбурге и других районах Южной Африки, а также в Заире, Анголе, Сьерра-Леоне, Гане и других странах Африки россыпи опять стали основными источниками алмазов, из которых извлекается около 85% от всего объема годовой добычи алмазов.

В современных россыпях, которые питаются за счет размыва относительно бедных коренных или вторичных древних россыпных источников, иногда в связи с естественным обогащением создаются исключительно высокие концентрации алмазов. Например, известны случаи, когда содержание алмазов в россыпях достигало 1000 карат на 1 м³, что никогда не устанавливалось в коренных месторождениях. Нередко в россыпях количество высококачественных алмазов составляет более высокий процент, чем в коренных месторождениях, так как в процессе переноса алмазов происходит разделение мелочи и осколков от сравнительно более крупных кристаллов. Как правило, в россыпях в связи с неоднократным перемывом осадочных материалов средний вес алмазов выше, чем в коренных месторождениях или вторичных более древних россыпях, за счет которых формируются современные россыпи.

В результате изучения алмазов из россыпей Урала и Сибири А. А. Кухаренко (1955) указал признаки, позволяющие сделать вывод, в каком случае источником алмазов для современных россыпей являются древние кластические породы, а не коренные магматические источники. Во-первых, во всех районах, где были установлены алмазоносные кластические породы (например, Урал, Приленская область в Якутии, россыпи р. Эбелия в Анабарской области), встречаются кристаллы со следами очень сильного механического износа, что характерно для прибрежно-морских россыпей, в которых алмазы обиваются гравием и галькой во время прилива. Во-вторых, в кавернах и каналах травления на кристаллах алмазов сохраняются припайки вмещающих пород, представленных песчаниками и кварцитами, являющимися цементирующим материалом гравелитов и конгломератов.

Кроме этого, хочется обратить внимание на следующий факт. В тех районах, где имеются кластические метаморфизованные породы, которые могут быть промежуточными источниками, встречаются кристаллы алмазов с бурыми пятнами пигментации. На алмазах из коренных магматических месторождений — кимберлитов — наблюдаются только зеленые пятна, которые образуются, как это показано в главе VI при описании природы окраски алмазов, при температуре, не превышающей 580° С, так как при нагревании выше 580° их зеленый цвет переходит в бурый. В кимберлитах после пигментации алмазов маловероятно ожидать повышения температуры до 580—600° С, что могло бы привести к изменению цвета зеленых пятен. Очевидно, когда алмазы попадают в древние кластические толщи, то при их метаморфизме, если температура достигнет указанного предела, происходит изменение цвета зеленых пятен, как это наблюдается при искусственном отжиге пигментированных кристаллов. Это предположение требует проверки. В случае его подтверждения, бурые пятна пигментации на кристаллах алмаза станут хорошим признаком влияния на россыпную алмазоносность вторичных источников, представленных метаморфизованными кластическими породами.

**ПАРАГЕНЕЗИС АЛМАЗА
(СИНГЕНЕТИЧЕСКИЕ
И ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ
ВКЛЮЧЕНИЯ
В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА)**



Исследование включений в кристаллах алмаза имеет большое значение для решения вопроса о его генезисе, а также выяснения характера превращений в структуре алмаза, происходящих уже после их кристаллизации. В таких сложных породах, какими являются кимберлиты, генетическое взаимоотношение алмазов с другими минералами и самими кимберлитами возможно установить только путем изучения включений, находящихся в кристаллах алмаза. При этом важно для выяснения парагенезиса алмаза выделить среди включенных минералов те, которые кристаллизовались одновременно с алмазами и захватывались ими при росте (сингенетические включения), кроме того, минералы, образовавшиеся в алмазах уже после их кристаллизации в результате распада твердых растворов в структуре алмаза или изменения первичных сингенетических включений, а также внедрившиеся в алмазы по трещинам и каналам травления (эпигенетические включения).

По сведениям, содержащимся в минералогических справочниках и курсах минералогии, можно составить большой список минералов, якобы находившихся в алмазах в виде включений. Эти сведения о включениях в алмазах приводились из ранних работ по алмазам (Evelyn, 1649; Dumas, 1840; Petzold, 1942; Des Cloiseau, 1855; Damour, 1856; Brewster, 1861; Cohen, 1876; Boutan, 1886; Bauer, Spencer, 1904, Crookes, 1909; Cattel, 1911; Escard, 1914; Wagner, 1914; Sutton, 1921, 1928; Spencer, 1924; Friedel, 1923; Colony, 1923; Correns, 1931; Williams, 1932). Однако приводившиеся в этих работах данные были основаны главным образом на визуальном исследовании включений и интуитивном определении их без применения точных методов диагностики. Это привело к тому, что многие минералы как включения в алмазах были указаны ошибочно. Кроме того, не производилось разделение включений на сингенетические и эпигенетические.

В последние десятилетия были проведены специальные работы по изучению включений в кристаллах алмаза с применением рентгеновского анализа, исследованием в иммерсионных препаратах минералов, извлеченных из алмазов, с проведением их микрохимического и спектрального анализов. Эти работы были выполнены в Советском Союзе и за рубежом целым рядом исследователей.

В настоящее время накоплен большой материал по изучению включений в алмазах, который позволяет сделать определенные выводы о парагенетической группе минералов, кристаллизующихся одновременно с алмазом, и выявить типоморфные особенности этих минералов.

Ниже описываются включения в кристаллах алмаза по результатам наших собственных исследований, а также по данным, опубликованным в литературе.

Включения мелких кристалликов алмаза. В кристаллах алмазов встречаются включения более мелких их кристалликов (рис. 76). Во всех наблюдавшихся нами случаях включенные кристаллики алмаза имели плоскогранную октаэдрическую форму с острыми ребрами и вершинами. Обычно эти кристаллики деформированы и редко представляют собой идеальные изометрические формы. Часто с одной стороны включения, обращенной внутрь кристалла, видно сложное его строение, соответствующее характеру индукционных поверхностей сростков алмаза. С другой, внешней стороны видны обычные грани, ровные или имеющие ступенчато-пластинчатое строение. В связи с равенством показателей преломления включенные кристаллики алмаза видны не четко; наиболее отчетливо выделяются индукционные поверхности. Грани, ребра и вершинки хорошо видны в том случае, когда они в различной степени (сплошь или частично), затемнены дымчатой или черной пленкой графита.

С. И. Футергендлер (1964), изучавшая по рентгенограммам взаимную ориентировку алмаза-включения и алмаза-«хозяина», не установила каких-либо постоянных закономерностей их срastания. Наши исследования также подтверждают этот вывод. Наличие характерных индукционных поверхностей срastания между включенным кристалликом и кристаллом-хозяином свидетельствует о том, что в этом случае развитие шло таким образом, что из двух срastавшихся мелких кристалликов один развивался быстрее и захватил другой в виде включения. В тех случаях, когда включенный алмаз представляет собой всесторонне огрaненный кристаллик, очевидно, он является захваченным в процессе роста самостоятельно развивавшимся индивидуумом. Как правило, включенные кристаллики алмаза бесцветны. Нами ни разу не наблюдался такой случай, чтобы включенный кристаллик был окрашенным. Однако некоторые авторы отмечают, что в бесцветных кристаллах ими находились включения окрашенных кристалликов алмаза (Williams, 1932; Футергендлер, 1964; Harris, 1968). Важно отметить тот факт, что в обычных кристаллах алмаза никогда не наблюдались включения алмазов других разновидностей, что дает основание наряду с другими фактами сделать вывод, что обычные алмазы представляют собой кристаллы самой ранней стадии их кристаллизации.

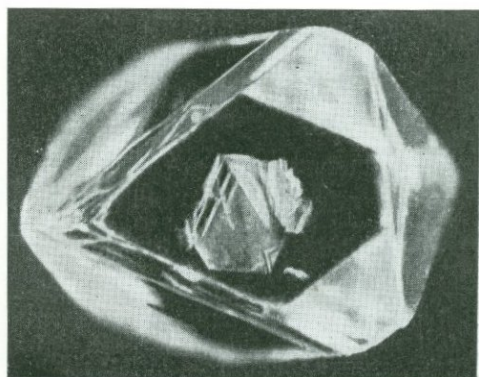


Рис. 76. Включение алмаза в алмазе (трубка «Мир», Якутия)

Следует обратить внимание и на тот факт, что включенные алмазы всегда представлены плоскогранными формами с острыми ребрами. Это можно объяснить тем, что включенные кристаллики защищены от растворения кристаллом-хозяином. Нами наблюдались такие случаи, когда только часть мелкого кристаллика была включена в более крупный кристалл, т. е. мелкий кристаллик представлял собой вrostок в крупный кристалл. При этом включенная часть имела плоскогранную острогрaнную форму, а на обнаженной части были развиты округлые ребра, ламинарная микростроенность и треугольные фигуры вытравливания, т. е. характерные аксессуары, образующиеся в процессе растворения.

В работе А. В. Варшавского (1968) сообщается, что им наблюдались внутри октаэдрических кристаллов теневые фантомы кривогранных форм: до-

декаэдроида и октаэдроида. Однако такая интерпретация округлых узоров двупреломления в кристаллах алмаза весьма сомнительна: рисунки и фотографии, которые приводятся в работе А. В. Варшавского для иллюстрации этих случаев не убедительны.

Включения кристалликов алмаза имеют характерный вид и хорошо идентифицируются. Их нельзя спутать с включениями других минералов. Однако в тех случаях, когда они сплошь покрыты черной пленкой графита, без надлежащего исследования их можно принять за темные октаэдрические кристаллы магнетита или хромита. В этом случае во избежание ошибки необходимо проводить рентгенографические исследования.

Включения гранатов. В связи с характерной лиловой окраской некоторых зерен пироба, находящихся в кимберлитах, они легко диагностируются и в алмазах, когда встречаются в них в виде включений.

Однако окраска гранатов, находящихся в алмазах, как показали исследования, может быть разной. В некоторых случаях микроскопические включения граната в алмазе из-за своей слабой окраски кажутся почти бесцветными, в других случаях они могут иметь желтовато-оранжевый, золотисто-желтый, оранжевый, розовато-лиловый или густой лиловый цвет. Окрашенные в лиловый цвет пиробы меняют свою окраску в зависимости от освещения: при лампах дневного света они зеленовато-синие, а при обычном электрическом свете — красновато-лиловые (так называемые александритоподобные пиробы). Кристаллографическая форма гранатов в алмазах обычно бывает очень сильно искажена, что затрудняет определение граната простым визуальным методом по их внешней форме (рис. 77). Иногда индукционные поверхности кристалликов граната имеют ступенчатое строение, в связи с чем они кажутся заштрихованными.

Гранаты встречаются в алмазе единичными кристалликами, но в некоторых случаях в виде многочисленных различных по размеру и внешней форме зерен, как бы рассеянных внутри кристалла алмаза. При скрещенных николях в поляризационном микроскопе включенные гранаты остаются темными, но в связи с тем, что в алмазе вокруг включения обычно

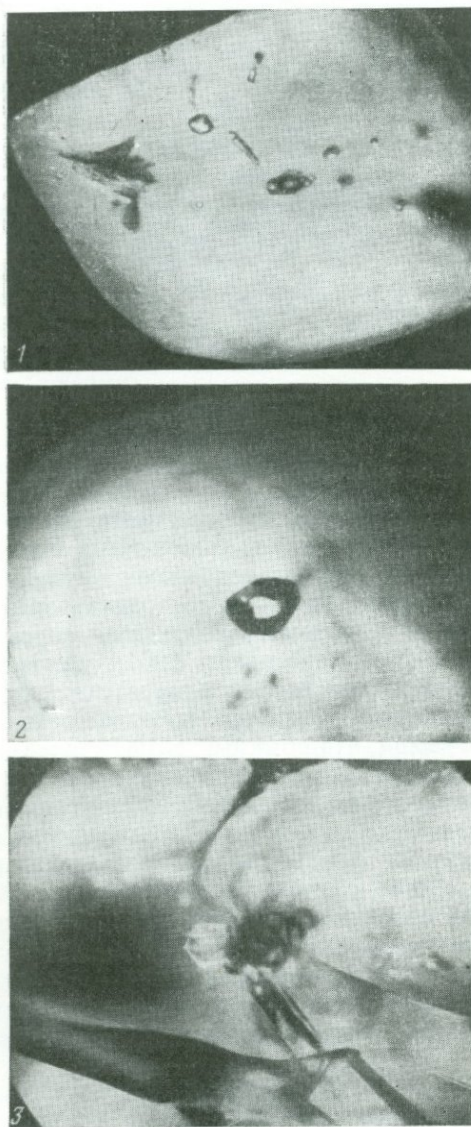


Рис. 77. Включения пироба в алмазе

наблюдается сильное двупреломление — изотропность граната не видна отчетливо.

Гранаты легко освобождаются из алмаза при раздроблении последнего; при этом в алмазе остаются как бы «отпечатки» формы граната. Большинство зерен граната исследовано рентгенографически без извлечения их из алмаза, что дало возможность установить только сингонию и размеры ребра элементарной ячейки. Некоторые зерна граната были извлечены из алмазов, и в иммерсионных препаратах замерены их показатели преломления (табл. 20).

Таблица 20

Постоянные решетки и показатели преломления гранатов, включенных в алмазы

Местонахождение	Цвет граната	Постоянная решетки, Å	Показатель преломления	Данные о химическом составе	Литературный источник
Африка	—	11,50—11,55	—	Mg, Al, Cr, Fe, Si, Ca, Mn. Содержит хром в значительном количестве	Meuser, 1968
Якутия	Лиловый, фиолетовый	—	1,753—1,790	См. табл. 22	Соболев и др., 1969
Африка	—	11,52—11,65	1,76—1,80	—	Harris, 1968
Урал	—	11,489±0,009	1,763	—	
»	Желтый	11,508±0,035	1,772	Mg, Fe, Al, Si	Орлов, 1959
»	Бледно-лиловый,	11,525	1,748	—	Футергендлер, 1964
Сибирь	Бледно-оранжевый,	11,564	1,755	—	То же
	Темно-лиловый	11,564	1,765	—	»
Урал	Желтовато-оранжевый	11,543—11,570	—	—	»

Чрезвычайно интересные данные по химическому составу пиропов приведены в работах Майера (Meuser, 1968), а также Н. В. Соболева и др. (1969). Последним были исследованы с помощью микронзондирования 10 кристалликов фиолетовых, лиловых и фиолетово-розоватых гранатов, находящихся в якутских алмазах. В результате было установлено, что по своему химическому составу эти пиропы обладают четко выраженными типоморфными особенностями. Они сильно обогащены Cr_2O_3 (6,08—15,8%); кноррингитовая молекула в них составляет от 17,1 до 46,1%. Этим они отличаются от гранатов, связанных с перидотитами, и от находящихся в кимберлитах. В работе Майера приводятся пять анализов гранатов из африканских алмазов (табл. 21).

Кроме лиловых пиропов, в алмазах встречаются гранаты оранжевого цвета. Последние, например, очень характерны для алмазов месторождения «Айхал», имеющих желтые оболочки (разновидность IV) и темного зернистого борта. В этих алмазах оранжевые гранаты часто встречаются в виде вrostков. Оболочка является наиболее поздним образованием и нарастает на все разновидности кристаллов алмаза, включая мелкозернистый борт. На основании этого можно сделать вывод, что оранжевые гранаты образуются позднее пиропов, окрашенных в лиловый и фиолетовый цвет. Последние более характерны как включения для обычных прозрачных кристаллов I разновид-

Т а б л и ц а 21

Результаты химического состава гранатов, находящихся в алмазах

Местонахождение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	С у м м а	Литературный источник
Якутия	42,7	0,02	18,0	6,08	6,02	23,4	0,21	1,33	97,8	Н. В. Соболев и др. (1969)
»	42,6	0,02	17,9	7,09	6,93	22,6	0,28	1,24	98,6	
»	42,7	0,02	18,4	7,19	6,55	23,3	0,28	1,09	99,5	
»	42,5	0,02	18,2	7,57	6,34	24,0	0,21	1,94	100,8	
»	41,7	0,03	17,6	7,72	7,01	22,5	0,37	1,46	98,4	
»	41,4	0,02	17,0	8,30	7,28	21,4	0,28	2,38	98,4	
»	42,5	0,03	16,8	8,80	6,85	23,3	0,37	2,22	100,9	
»	41,0	0,02	16,6	9,28	7,09	21,7	0,31	2,32	98,3	
»	40,4	0,17	13,2	12,8	6,15	23,0	0,30	2,33	98,4	
»	41,4	0,08	11,1	15,9	6,18	23,1	0,23	2,24	100,1	
Африка	42,3	0,02	17,2	8,93	5,36	25,3	0,21	1,09	100,4	Meyer, 1968
»	42,8	0,00	18,2	7,9	4,75	25,5	0,17	1,35	100,7	
»	41,8	0,02	15,7	10,9	5,71	24,2	0,20	2,19	100,7	
»	42,2	0,02	15,7	10,7	5,57	24,5	0,19	2,22	101,1	
»	37,8	0,25	20,3	0,06	29,5	7,35	0,39	1,27	96,9	

ности, но вместе с этим они встречаются и в темном борте. Так, например, в крупном образце этой разновидности алмаза, весившем 160 карат и названном «Сталинградским» нами наблюдались многочисленные мелкие зерна лилового пирропа и изумрудно-зеленого хром-диопсида.

Нами исследовался один кристаллик оранжевого граната, извлеченного из уральского алмаза. Его показатель преломления был равен $N = 1,772$ и параметр $a_0 = 11,508 \pm 0,035$.

По диаграмме для определения состава гранатов, предложенной группой авторов (Гневушев и др., 1956), состав исследованного граната характеризуется следующим соотношением отдельных молекул: пирроп — 37%, алмадин + спессартин — 53% и гроссуляр + андрадит — 10%. Спектральным анализом в нем обнаружены Mg, Fe, Al и Si. Присутствие хрома не установлено. Аналогичные данные сообщает Майер (Meyer, 1969); оранжевые гранаты, находящиеся в виде включений в африканских алмазах, не содержат хрома и имеют повышенную железистость.

С. И. Футергендлер и В. А. Франк-Каменецкий изучили взаимную ориентировку алмаза и находящегося в нем граната на 17 образцах; из них в 13 были установлены закономерные срastания. По характеру структурно-геометрического соответствия ими выделены четыре случая закономерной взаимной ориентировки алмаза и граната: а) плоскость (111) алмаза срastается с (001) граната, включение имеет необычный кристаллографический облик, кристаллик сильно удлиннен и уплощен по g_2 ; б) плоскость (111) алмаза срastается с (011) граната и направление [011] и [101] алмаза соответственно совмещается с [011] и [111] граната; в) комбинация двух первых случаев; грани (110) граната развиты неравномерно: одна из них совершенно плоская, наиболее широко развита, грань, обращенная к (111) алмаза, имеет ступенчато-пластинчатое строение; г) плоскость (001) алмаза срastается с (011) граната.

Весь материал по исследованию включений граната в алмазах позволяет сделать определенный вывод, что гранат кристаллизуется одновременно с алмазом и является сингенетическим включением.

Включения оливина. Оливин встречается в алмазах сравнительно часто и является одним из наиболее обычных включений. Он представляет собой бесцветные кристаллики различного размера (до 0,5—1 мм), которые находятся внутри алмаза близко к поверхности или глубоко внутри в центре кристалла алмаза. Внешний вид включений оливина весьма разнообразен (рис. 78, 79). Они имеют форму хорошо ограненных кристалликов с ясно различимыми гранями разного габитуса. В некоторых случаях кристаллики имеют сильно удлиненную псевдотетрагональную форму и очень похожи по внешнему виду на циркон, в связи с чем в ранних работах циркон обычно указывался как включение в алмазах (Sutton, 1928; Williams, 1932). Такие удлиненные кристаллики оливина, как правило, ориентированы своей длинной осью с параллельно ребрам октаэдра, т. е. вытягиваются в направлении $\langle 110 \rangle$ (рис. 79).

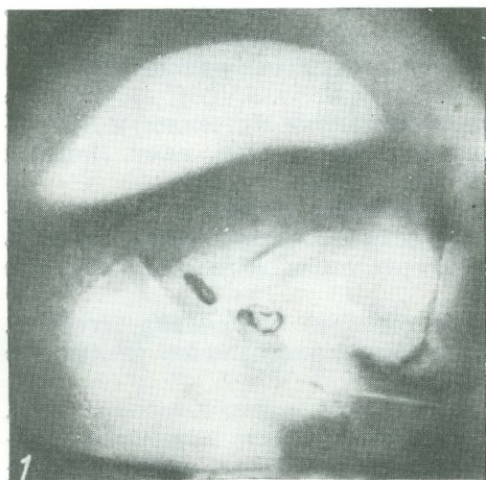


Рис. 78. Включения оливина в алмазе (Урал)

1 — оливин в алмазе; 2 — ограненный кристаллик оливина, извлеченный из алмаза; 3 — уплотненный кристалл оливина с черными пятнами на поверхности

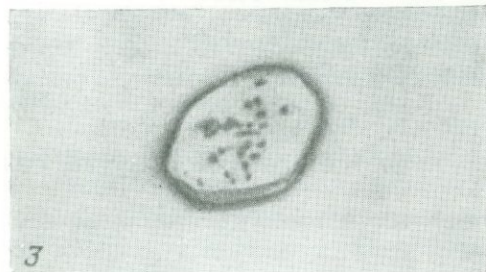
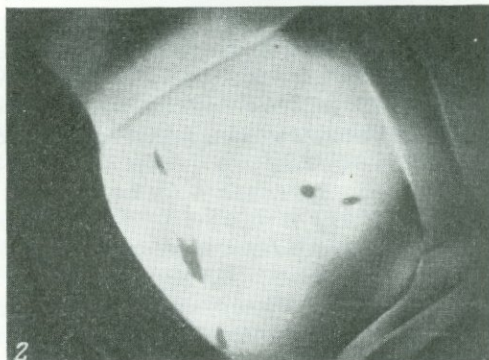


Рис. 79. Включения оливина в алмазе

1 — сильно удлиненный по оси с кристаллик оливина, ориентированный параллельно $[110]$ — трубка «Мир», Якутия; 2 — колеччатый сросток кристалликов оливина в алмазе (Урал)



Встречаются слабо удлиненные и изометрические кристаллики оливина, имеющие очень сложную огранку. Один из таких кристалликов (рис. 78, 2), извлеченный из уральского алмаза, был замерен на гониометре. В связи с его микроскопическим размером ($\sim 0,2$ мм) удалось установить символы только наиболее развитых граней (110), (010), (021) и (111). Некоторые ребра этого кристаллика были округлены, и он имел вид как бы слабо оплавленного зерна. Гониометрические измерения кристалликов оливина из якутского алмаза были сделаны также Н. В. Соболевым и др. (1970).

Мелкие прозрачные изометричные кристаллики оливина, находящиеся внутри алмаза, иногда очень похожи на пузырьки. Этим, очевидно, объясняется тот факт, что ранее в литературе некоторые исследователи указывали на наличие в алмазах включений пузырьков газа. Однако это не подтвердилось впоследствии при детальном исследовании.

Иногда в алмазах встречаются кристаллики оливина сильно уплощенные, с широко развитой гранью (010), ориентированной параллельно $\{111\}$ алмаза. Такие кристаллики в некоторых случаях вытянуты по [101], в связи с чем у них наблюдается косое погасание относительно оси удлинения, тогда как в обычных кристаллах, удлиненных вдоль оси c , т. е. [001] — угасание прямое. Такие включения оливина, впервые описанные Митчеллом и Джиардини (Mitchell, Giardini, 1953), неоднократно наблюдались нами. Ложный косой угол погасания в этих кристаллах равен $38^{\circ}28'$.

Образование такой деформации кристалликов оливина объясняется влиянием структуры алмаза на их развитие при совместном росте. Наблюдалось параллельные и коленчатовидные сростки кристалликов оливина, а также причудливые по форме сростки.

В кристалле алмаза может встретиться одно-два включения оливина, но в некоторых случаях наблюдается множество кристалликов различного размера, рассеянных внутри алмаза.

М. А. Гневушев и С. И. Футергендлер (1963), а также Харрис (Harris, 1968) наблюдали порошкообразные поликристаллические включения оливина в алмазе. Харрис указывает, что этого типа включение имело вид темного облака внутри алмаза и состояло из мельчайших зерен оливина размером менее чем 10μ .

В поляризационном микроскопе при скрещенных николях оливины в алмазе имеют высокие цвета интерференционной окраски, обычно более или менее отчетливо видимые на сером фоне алмаза, проявляющего различные узоры двупреломления вокруг включения. При раздроблении алмаза кристаллики оливина легко освобождаются. В алмазе бывает хорошо виден «отпечаток» граней кристаллика. Из раздробленной массы алмаза кристаллики оливина легко отбираются в поляризационном микроскопе при скрещенных николях.

Некоторые зерна оливина, извлеченные из алмаза, были замерены в иммерсионных препаратах; показатели преломления их колебались в следующих пределах: $N_g = 1,688-1,698$ и $N_p = 1,651-1,658$. У одного из оливинов, данные гониометрического измерения которого приводились выше, оптические константы оказались равными $N_g = 1,688-1,690$; $N_p = 1,651-1,654$; $N_g - N_p = 0,035-0,036$; $2V$ около 90° . Параметры решетки этого кристалла были равны: $c_0 = 5,983 \pm 0,010$ кХ; $a_0 = 4,69 \pm 0,065$ кХ и $b_0 = 10,230 \pm 0,034$ кХ.

При спектральном анализе аналогичного включения из этого алмаза были установлены: Si, Mg, Fe и Al.

В табл. 22 приводятся значения постоянных решетки кристалликов оливина, находящихся в алмазах в виде включений, замеренных разными исследователями.

Показатели преломления и постоянные решетки оливинов, включенных в алмаз

Месторождение	Постоянная решетки, Å	Показатель преломления	Данные о химическом составе	Литературный источник
Якутия	$a = 4,77 \pm 0,02$	$N_g = 1,683 \pm 0,001$	Форстерит с 6% фаялитовой молекулы	Гневушев, Николаева (1958, 1961)
	$b = 10,28 \pm 0,02$	$N_p = 1,648 \pm 0,001$		
	$c = 6,04 \pm 0,01$	$N_g = 1,671$ $N_p = 1,652$		
Урал	$a = 4,69 \pm 0,065$	$N_g = 1,689$	Форстерит Si, Mg, Fe, Al	Орлов, 1959
	$b = 10,230 \pm 0,03$	$N_p = 1,652$		
	$c = 5,983 \pm 0,01$			
Африка	$a = 4,76-4,77$			Harris, 1968 Дж. У. Гаррис, Р. К. Генрикс, Г. О. А. Майер, 1967
	$b = 10,21-10,22$			
	$c = 5,99-6,00$			
	$a = 4,753$			
	$b = 10,21$			
	$c = 6,001$			
	$a = 4,757$			
	$b = 10,220$			
	$c = 5,99$			
	$a = 4,761$			
	$b = 10,220$			
	$c = 6,01$			
	$a = 4,761$			
	$b = 10,219$			
	$c = 5,992$			

Полные химические анализы оливинов, обнаруженных в африканских и якутских алмазах, были сделаны с помощью микросондирования Г. Майером (Meuer, 1968), Н. В. Соболевым и др. (1970).

Основываясь на показателях преломления, значениях постоянных решеток и химическом составе, можно сделать определенный вывод, что оливины в алмазах представляют собой магнезиальную их разность, в которой форстеритовая молекула составляет 94%. Для них характерна примесь Cr_2O_3 в количестве до 0,06%, чем они отличаются от оливинов из кимберлитов и гипербазитов (Соболев и др., 1970).

Важные данные получены С. И. Футергендлер и В. А. Франк-Каменецким (1961; Франк-Каменецкий, 1964) при изучении взаимной ориентировки структуры алмаза и находящегося в нем оливина. Ими были установлены случаи закономерного срастания (эпитаксии) оливина с алмазом, при этом выявлены три разновидности структурно-геометрического закона срастания.

В одних случаях плоскость (010) оливина ориентируется параллельно плоскости (111) алмаза; зона [101] алмаза параллельна зоне [101] оливина. В этом случае часто кристаллики оливина бывают уплощены по (010) и вытянуты по [101], в связи с чем они имеют, как уже отмечалось выше, косое погасание относительно оси удлинения. Хартман (Hartman, 1954) объясняет такое необычное удлинение кристалликов оливина влиянием подложки

алмаза при росте оливина, так как, по его мнению, в этом случае скорость роста в направлении [001] у оливина меньше, чем по [101], что и приводит к удлинению кристаллика в этом направлении. С. И. Футергендлер и В. А. Франк-Каменецким отмечены два других случая ориентировки оливина в алмазе: а) (001) алмаза совпадает с плоскостью (001) оливина, а ребро [001] оливина совмещается с направлением [101] алмаза; б) плоскость (001) алмаза совпадает с плоскостью (100) оливина, ребро [001] оливина параллельно [011] алмаза.

Исходя из всех данных относительно включений оливина в алмаз можно совершенно определенно считать, что оливин является сингенетичным с алмазом минералом. Об этом свидетельствуют следующие факты: а) нахождение оливина внутри алмаза, б) «отпечатки» граней кристаллов оливина в алмазе; в) эпитаксиальное срастание алмаза и оливина, которое могло возникнуть только при их одновременном росте; г) нахождение сростков оливина с алмазом (Williams, 1932; Бобриевич и др., 1959).

Включения энстатита. Включения кристалликов энстатита в уральских и якутских алмазах были установлены впервые С. И. Футергендлер (1960, 1964), а затем в африканских алмазах Майером (Meyer, 1968) и Харрисом (Harris, 1968).

Присутствие энстатита в алмазах в виде включений отмечалось ранее Сэттоном (Sutton, 1928) и А. Ф. Вильямсом (Williams, 1932). Однако никаких констант в их работах не приводилось, поэтому неизвестно являлись ли изученные ими включения действительно энстатитом, так как визуально отличить его от оливина и диопсида в связи с сильным искажением формы при нахождении в алмазе невозможно. Включения энстатита более редки, чем оливина. Для них характерен слабый зеленоватый цвет, но иногда они бывают и бесцветными. Форма кристаллов может быть изометричной или сильно искаженной. Под микроскопом, как и у оливина, при скрещенных николях наблюдаются яркие цвета интерференционной окраски.

Размеры постоянных решеток включенных в алмаз кристалликов энстатита приводятся в табл. 23.

Т а б л и ц а 23

Параметры решетки энстатитов, включенных в алмазы (в Å)

Месторождение	a	b	c	Литературный источник
Урал	18,24—18,31	8,93	5,18—5,20	Футергендлер, 1960
Якутия	18,20±0,05	8,91±0,01	5,17±0,05	
Южная Африка	18,25—18,30	8,83—8,88	6,19—5,20	Harris, 1968
»	18,25—18,30	8,83—8,88	5,19—5,20	Meyer, 1968

С. И. Футергендлер и В. А. Франк-Каменецкий (1964) выявили структурно-геометрические закономерности срастания алмаза с находящимися в нем кристалликами энстатита: (011) и [111] алмаза совпадают с (010) и [100] энстатита.

Энстатит сингенетичен алмазу, так как находится внутри его кристаллов; установлено их эпитаксиальное срастание, что дает основание считать энстатит одним из определенно установленных сингенетических минералов, кристаллизующихся одновременно с алмазом.

Включения диопсида и хромдиопсида. Включения хромдиопсида хорошо идентифицируются на основании характерной

изумрудно-зеленой окраски. Кристаллики этого минерала наблюдались А. Ф. Вильямсом (Williams, 1932) в алмазах из южноафриканских месторождений и им приведены хорошие цветные фотографии включений хромдиопсида в алмазах.

Включения хромдиопсида наблюдались нами неоднократно в алмазах из якутских месторождений, но встречаются они значительно реже, чем включения пиропса и хромшпинелида.

С. И. Футергендлер (1964) определены параметры решетки одного из включений диопсида в уральском алмазе. По ее данным, они были равны: $a_0 = 9,71 \pm 0,09$; $b_0 = 8,893 \pm 0,003$ и $c_0 = 5,231 \pm 0,002$ кХ. Харрис (Harris, 1968) приводит следующие параметры решетки для включения хромдиопсида в африканском алмазе: $a_0 = 9,68-9,71$; $b_0 = 8,91$ и $c = 5,12$; $\beta = 105^\circ 30'$.

Майер (Meyer, 1968) сделал микрохимический анализ одного включения диопсида в алмазе из африканского месторождения; $\text{SiO}_2 - 52,8$; $\text{TiO}_2 - 0,43$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,86$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,09$; $\text{FeO} - 5,89$; $\text{MnO} - 0,71$; $\text{CaO} - 20,9$; $\text{MgO} - 16-1$; $\text{Na}_2\text{O} - 1,38$; $\text{K}_2\text{O} - < 0,004$. Позднее были опубликованы результаты полного химического анализа хромдиопсида из якутского алмаза (Соболев и др., 1970); $\text{SiO}_2 - 55,4$; $\text{TiO}_2 - 0,07$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,75$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 1,62$; $\text{FeO} - 1,36$; $\text{MnO} - 0,03$; $\text{MgO} - 16,6$; $\text{CaO} - 21,4$; $\text{Na}_2\text{O} - 1,4$; $\text{K}_2\text{O} - 0,15$.

Как видно из анализов, для хромдиопсидов из алмазов характерно присутствие щелочей. Особенно важно обратить внимание на примесь

калия, который, как показывают эксперименты, может входить в решетку пироксена только при высоких давлениях (не ниже 30 кбар).

Всеми исследователями включения диопсида и хромдиопсида относятся к сингенетическим минералам, кристаллизующимся одновременно с алмазом.

Включения хромшпинелида. Кристаллики хромшпинелида встречаются в виде единичных или многочисленных различного размера зерен, рассеянных в кристалле алмаза. Иногда они имеют правильную форму октаэдра, обычно уплощенного по L_3 . Чаще всего кристаллики хромшпинелида имеют очень сложную форму, и уловить их сходство с октаэдром не удается. Наблюдаются изометричные мелкие зерна, похожие на шарики, каплевидные, гантелеобразные и другие формы (рис. 80). При раздроблении кристалла алмаза находящиеся в нем включения хромшпинелида обычно не легко освобождаются от алмаза в связи с прочным срастанием плоскостей $\{111\}$ хромшпинелида с плоскостями $\{111\}$ алмаза. При наблюдении в микроскопе при достаточно сильном освещении на просвет включения хромшпинелида имеют буровато-вишневый цвет, особенно хорошо заметный на периферии их зерен. В табл. 24 приведены данные о размерах постоянной решетки, показателях преломления и химическом составе хромшпинелидов из алмазов. По своему составу хромшпинелиды несколько отличаются друг от друга, что видно и по значительному колебанию постоянных решетки. С. И. Футергендлер (1964) отметила, что хромшпинелиды

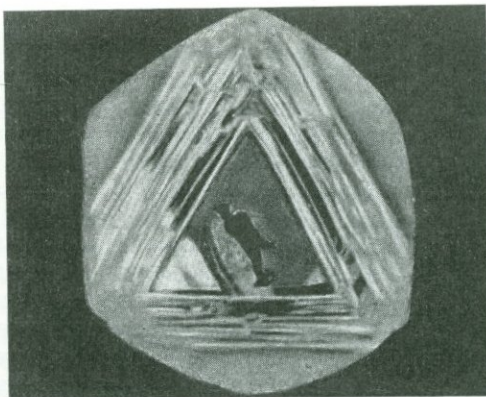


Рис. 80. Включение хромшпинелида в алмазе

Характеристика хромшпинелидов, обнаруженных в виде включений в алмазах

Параметр решетки, Å	Обнаруженные элементы	N	Месторождение	Литературный источник
8,270±0,009	Cr, Fe, Ni спектр. анализ	2,0—2,11	Урал	Орлов, 1959
8,269±0,006	Fe, Cr, Al спектр. анализ Fe, Cr, Al, Ca микрохим. анализ	—	Якутия	» »
8,30	—	1,995	»	Футергендлер, 1969
8,38	—	—	»	»
8,28—8,29	—	2,06—2,18	Урал	»
8,29±0,03	—	—	Якутия	Гневушев, Николаева, 1961
8,29	—	—	Африка	Harris, 1968
8,35	Cr, Fe, Al, Zn, Si, Mg, Mn	—	»	Meyer, 1968

в якутских алмазах более обогащены Mg и Cr по сравнению с включениями этого минерала в уральских алмазах.

В. А. Франк-Каменецкий (1964) совместно с С. И. Футергендлер изучил ориентировку включений хромшпинелида относительно структуры алмаза. В четырех случаях из девяти их структура была ориентирована параллельно структуре алмаза. В одном случае включение хромшпинелида было повернуто относительно структуры алмаза на 14°. В других четырех случаях октаэдрические сетки алмаза и хромшпинелида были совмещены. При этом зона [101] алмаза была параллельна зоне [112] включения.

Харрис (Harris, 1968) описал включения хромшпинелидов в алмазах из месторождений Сьерра-Леоне и Ганы. Майер (Meyer, 1968) опубликовал результаты микрохимического анализа трех включений хромшпинелида из африканских алмазов (табл. 25). По своему составу хромшпинелиды из алмазов могут быть идентифицированы с хромпикотитом.

По характеру своего вхождения в алмазы хромшпинелиды относятся к сингенетическим включениям.

Включение рутила. Включение трех кристалликов рутила в алмазе из африканского месторождения установлено Харрисом (Harris, 1968). Он отмечает, что они имели красноватый и коричневый цвет. Два

Т а б л и ц а 25

Химический состав хромшпинелидов

(по Meyer, 1968)

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	MnO	ZnO	С у м м а
1	0,13	0,12	5,12	67,2	14,5	14,2	0,02	0,00	0,04	101,3
2	0,29	0,09	3,20	61,4	31,5	0,54	0,02	0,42	1,93	99,4
3	0,43	0,09	3,26	62,1	31,7	0,48	0,04	0,45	2,20	100,8

Анализ 1: (Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Ca, Mn, Zn)_{1,00}(Si, Ti, Al, Cr)_{1,995}O₄.Анализы 2 и 3: (Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Ca, Mn, Zn)_{1,00}((Si, Ti, Al, Cr)_{1,995}O₄.

кристалла были непрозрачны, имели неправильную форму, третий был удлинён, прозрачен и имел прямое погасание. Последний образец был похож на оранжево-красный гранат, встречающийся в виде включения в алмазе. Идентификация этих включений с рутилом сделана на основании размера постоянной решетки, которая оказалась равной $a = 4,95-4,96$. Ранее С. И. Футергендлер (1964) был описан случай обрастания мелкозернистым агрегатом кристалликов алмаза монокристалла рутила размером 1—1,5 мм. По внешнему виду рутилы трудно отличить от включений хромшпинелида и некоторых гранатов. Для точной их идентификации необходимо проводить рентгенографические исследования. По имеющимся данным трудно сказать, как часто встречаются включения этого минерала в кристаллах алмаза. Исходя из того, что рутил был обнаружен внутри кристалла алмаза, он может быть отнесен к сингенетическим включениям.

Включение коэзита. Включение коэзита в алмазе впервые было обнаружено Милледж (Milledge, 1961); позднее Харрис (Harris, 1968) описал два вида включений коэзита. В одном кристалле алмаза им был обнаружен правильный, хорошо ограненный кристаллик. Он проявлял ясную анизотропию с низкими цветами интерференции. Вокруг включения наблюдались высокие цвета интерференции в самом алмазе, обусловленные напряжениями, возникающими в связи с включением. В другом алмазе Харрис установил присутствие большого числа неправильных зерен коэзита. Коэзит был отнесен Харрисом к группе сингенетических минералов, находящихся в алмазах. Следует отметить, что идентификация этих включений была сделана только на основании визуальных микроскопических и рентгенографических исследований, поэтому считать, что она полностью обоснована, нельзя. Подтверждение этих данных имело бы большое научное значение. Как известно, некоторые исследователи полагают, что в верхней мантии под воздействием высоких давлений магнезиальные пироксены разлагаются на оливины с выделением свободного SiO_2 (Shimazu, 1958; Соболев, 1967). С этой точки зрения объяснение включений коэзита в алмазах могло бы иметь исключительный интерес.

Включение магнетита. О нахождении магнетита в виде включения в алмазах сообщалось Спенсером (Spencer, 1924) и Гюбелиным (Gubelin, 1952), однако точных методов определения они не применяли. При описании включений в якутских алмазах М. А. Гневушев и Э. С. Николаева (1961) отметили, что среди включений рудных минералов имелось одно зерно кубической сингонии с $a = 8,34 \pm 0,2 \text{ kX}$, на основании чего они отнесли его к магнетиту.

Позднее включение кристаллика магнетита в алмазе было описано более детально Дж. В. Харрисом (Harris, 1968). Согласно его описанию, кристаллик имел металлический блеск, обнаруживал слабую магнитность. Поверхность его была как бы гранулирована, но при исследовании рентгенограммы оказалось, что он соответствует монокристаллу. Харрис отнес это включение к сингенетическим включениям. Кроме единичного кристаллика магнетита, он установил присутствие в алмазе поликристаллических агрегатов магнетита. Однако эти включения были связаны с трещинами в кристалле алмаза, поэтому нет уверенности в том, что включения магнетита такого характера являются сингенетическими. Нами неоднократно находились поликристаллические агрегаты магнетита в трещинах и кавернах в кристаллах алмаза из трубок «Айхал» и «Мир». Эти включения, без сомнения, являются эпигенетическими.

Включение графита. Включения графита часто наблюдаются в кристаллах алмаза. Характер вхождения графита в алмазы в разных случаях не одинаков.

В обычных кристаллах алмаза, относимых нами к первой разновидности, графит проявляется только по трещинам вокруг включений посторонних минералов или же в виде пленки, покрывающей мелкие кристаллики включенных алмазов.

В этих случаях он образуется после кристаллизации алмаза, в результате полиморфного перехода последнего, очевидно, под влиянием напряжений, вызвавших растрескивание алмаза вокруг включения. В зависимости от степени графитизации стенок трещин, они выглядят дымчатыми или совершенно черными.

Иногда стенки трещин графитизированы неравномерно, в направлении от включения к периферии цвет их меняется от черного до слабо-дымчатого.

Ранее графит считался только эпигенетическим включением, образованным в алмазе путем полиморфного перехода алмаза в графит (Кухаренко, 1955; Орлов, 1959). В настоящее время в результате изучения различных разновидностей кристаллов алмаза можно сделать вывод, что в некоторых из них графит является сингенетическим включением.

В таких разновидностях кристаллов алмаза и их зернистых сростках, которые описаны в главе I настоящей работы под рубрикой пятой и девятой разновидностей, часто имеющих совершенно черный цвет от находящихся в них включений графита, последний, очевидно, представляет сингенетическое включение. Образование этих разновидностей кристаллов алмаза происходит, по всей вероятности, в области, близкой к кривой равновесия графит — алмаз, т. е. в области, в которой возможно совместное или поочередное выделение графита и алмаза.

Включение пирита, пирротина и пентландита. Впервые присутствие этих минералов в алмазах было установлено В. Е. Шарпом (Sharp, 1966), который, отобрав из различных южноафриканских месторождений 89 кристаллов с темными включениями, раздробил их и снял порошкограммы. Пирротин иногда совместно с пентландитом был установлен в 13% от всех исследованных алмазов. В некоторых алмазах был обнаружен пирит. Присутствие его объяснено В. Е. Шарпом проникновением по трещинам в алмазы в позднюю стадию. Позднее Харрис (Harris, 1968) произвел более детальные исследования. Им было установлено, что темные дискообразные трещины вокруг включенных в алмаз оливинов заполнены пентландитом. В одном случае пентландит покрывал включенный оливин в виде тонкой обложки. В других алмазах в трещинах вокруг кристалликов оливина вместе с пентландитом был обнаружен пирротин. Трещины, выполненные этими минералами, имеют серовато-зеленоватый оттенок и выглядят более темными, чем графитизированные трещины. Часть извлеченного из трещин материала обладала слабой магнитностью (пирротин).

Харрис отметил, что оливины, с которыми были связаны дискообразные трещины, заполненные сульфидами, не были изменены и представляли собой прозрачные кристаллики, ясно обнаруживавшие высокую интерференционную окраску в скрещенных николях. Рентгенографически эти оливины ничем не отличались от включений этого же минерала, не сопровождавшихся сульфидами.

Дж. В. Харрис сделал вывод, что сульфиды выделялись последовательно с оливином и были вместе с ним захвачены растущим кристаллом алмаза. Таким образом, несмотря на то, что они описаны Дж. В. Харрисом под рубрикой эпигенетических включений, фактически он отнес их к сингенетическим включениям.

Включения сульфидов встречаются в алмазах из якутских и уральских месторождений. Характер включений сульфидов (пирротина и пентланди-

та) такой же, как и в африканских алмазах. На рис. 81 показана фотография одного из таких включений. В одних случаях бывает развита в виде диска одна трещина по спайности вокруг включения прозрачного кристаллика оливина; в других случаях вокруг кристаллика оливина образуется целая система трещинок, окружающих его в виде темных лепестков. Иногда некоторые трещинки имеют раковинчатый характер. В связи с этим представить образование сульфидов одновременно с оливином, как это объясняет Харрис, трудно. Заполнить трещины вокруг оливина после кристаллизации алмаза, очевидно, сульфиды не могли, так как трещины изолированы и не имеют выхода на поверхности граней.

Можно сделать предположение, что в магматическом расплаве до захвата его алмазом кристаллик оливина ассоциировал или был окружен ликвидировавшей капелькой сульфидного расплава. При захвате алмазом, после

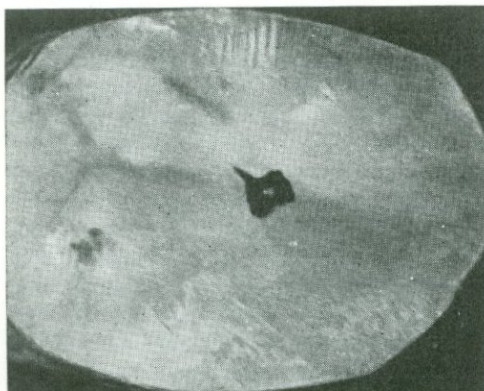


Рис. 81. Включение сульфидов в алмазе, приуроченных к трещинкам, развитым вокруг прозрачного кристаллика оливина

Рис. 82. Включения во внешних зонах кристаллов с оболочками (электронно-микроскопический снимок; Seal, 1968)

образования в нем трещин, последние были заполнены этим расплавом, раскристаллизовавшимся затем в пирротин и пентландит. Очевидно, имеется больше оснований относить эти минералы к особому виду сингенетическим включениям, хотя образование их в кристаллах алмаза остается еще загадочным.

Включения не выясненного состава. При описании различных разновидностей кристаллов алмаза было показано, что в алмазах с оболочками имеется большое количество микроскопических включений во внешней зоне этих кристаллов. Образование оболочек происходит по той причине, что на грани ранее образовавшихся кристаллов алмаза высаживаются микроскопические включения, которые в некоторых случаях почти сплошь покрывают их грани. При дальнейшем росте алмаза эти включения обильно насыщают всю внешнюю зону или отдельные ее слои. М. Сиил (Seal, 1966) сделал электронномикроскопический снимок и показал, что отдельные включения группируются в «гроздь» размером до 10 μ . Такие гроздь состоят из неправильных по очертанию зерен размером 1—2 μ (рис. 82). С помощью электронного микроанализатора удалось установить присутствие в этих включениях Si и O. Количественные отношения этих двух элементов

колебались в широких пределах. В некоторых случаях включения были богаты Si, но содержали очень мало O, т. е. между ними не было установлено стехиометрических соотношений. В одном из включений, кроме этого, были установлены K и Ca. М. Сиил предположил, что эти включения представляют собой карбид кремния, но сделал оговорку, что окончательно это нельзя считать установленным.

Проведенные нами эмиссионные и нейтронно-активационные анализы показали, что алмазы с оболочками содержат повышенное содержание кремния по сравнению с обычными кристаллами (см. гл. III). При проведении специальных исследований поведения алмазов с оболочками при нагревании нами установлено, что при температуре 1000—1100° С оболочки с включениями становятся черными. Изучение таких алмазов под микроскопом показало, что черными становятся только включения, тогда как сам алмаз остается прозрачным. При большой плотности включений в оболочках создается впечатление, что вся внешняя зона кристалла стала черной. Очевидно, явление почернения включений можно объяснить следующим образом. Кислород, который устанавливается в непостоянных количествах при анализе включений, вероятно, только ассоциирует с ними, но не входит в их состав. Как известно (Phaal, 1965), графитизация алмаза с поверхности в присутствии кислорода может начаться при 650° С и происходит интенсивно при 1000° С. Причиной почернения включений может быть взаимодействие ассоциирующего с ними кислорода с внутренней поверхностью алмаза, соприкасающейся с включениями, так как это происходит и на поверхности кристалла (см. гл. VI. Химические свойства). Для подтверждения этого вывода нами было произведено рентгенографическое исследование. На дебаеграммах были установлены отчетливые линии алмаза и очень слабые графита, что подтверждает вывод о совершенно незначительной графитизации алмаза, происходящей только вокруг включений вышеописанным способом. Что представляют собой микроскопические включения, во внешних оболочках этой разновидности кристаллов алмаза, остается еще до сих пор неясным.

Не совсем определенно выяснена природа черных пятен, которые наблюдаются на включенных в кристаллы алмаза прозрачных кристалликах оливинов, гранатов и энстатита (рис. 78, 3). Эти пятна, обнаруженные на оливинах в уральских алмазах, были описаны впервые нами в одной из работ (Орлов, 1959). Они наблюдались также на включениях в якутских алмазах, что отмечалось М. А. Гневушевым и Э. С. Николаевой (1961). Харрис (Harris, 1968), изучая включения в африканских алмазах, установил, что аналогичные пятна находятся также на включениях граната и энстатита. Он отметил, что в большинстве случаев эти темные пятна имеют гексагональную форму. Сделанный ими анализ с помощью микроанализатора не обнаружил никаких элементов, в связи с чем Харрис сделал заключение, что они представляют собой микрокристаллики графита. Однако данных, полученных при исследовании природы этих пятен, еще недостаточно для окончательного вывода.

Совершенно не выяснена природа субмикроскопических включений, наблюдающихся в кристаллах алмаза и впервые наиболее детально описанных Шахом и Лангом (Shah, Lang, 1963).

В одном из бесцветных кристаллов алмаза ими было обнаружено облакообразное замутнение. Шлиф толщиной 1,5 мм, сделанный из этого алмаза приблизительно параллельно плоскости куба, изучался под микроскопом и методом рентгенодифракционной топографии. Было установлено, что в центральной зоне находятся мельчайшие частицы. Ближе к периферии рядом с «облаком», состоящим из мельчайших частиц, находились относительно более крупные включения микроскопических зерен алмаза. По

взаимоотношению дислокаций роста с частицами в центральной зоне установлено, что эти частицы выделялись в алмазе уже после образования кристалла. По размеру частицы распределялись в две группы: от 1 мк и менее и около 5 мк. Химическая природа этих выделений не была установлена, но, возможно, что они являются субмикроскопическими зернами алмаза.

Позднее аналогичные образования в алмазе были описаны М. Сиилом (Seal, 1966₁). Ранее такие облакообразные замутнения в кристаллах алмаза отмечались Губелиным (Gubelin, 1948, 1952), который без всякого основания отнес их к газовым включениям. Нами такого вида включения наблюдались неоднократно в уральских и якутских алмазах. Для иллюстрации одно из них демонстрируется на рис. 83. Несмотря на то что природа этих включений еще не выяснена, можно совершенно определенно утверждать, что они не представляют собой газовые включения, которые еще никем не были достоверно установлены в алмазах, хотя об этом и нередко сообщалось ранее в литературе.

Как показано М. Сиилом (Seal, 1966₁), эти включения вызывают напряжения, что проявляется в аномальном двупреломлении. В одних случаях эти включения выделяются, образуя в совокупности округлые или октаэдроподобного облика замутнения, в других — крестообразные зоны в центре кристалла, как это описано в работах Шаха и Ланга (Shah, Lang, 1963), а также М. Сиила (Seal, 1965). Исследование природы этих включений сильно затруднено из-за их субмикроскопических размеров, в связи с чем до сих пор нет никаких данных об их химическом составе. Возможно, включения этого вида (рис. 20) являются преципитатами, т. е. мельчайшими субмикроскопическими выделениями, возникшими в процессе фазового распада в структуре алмаза, как это предполагают Шах и Ланг. Однако до тех пор, пока не будет выяснена химическая природа этих включений, трудно сделать какие-либо определенные выводы.

Эпигенетические включения. В некоторых кристаллах алмаза нами наблюдались включения серпентина в виде псевдоморфоз этого минерала по кристалликам оливина, окруженных трещинками, имеющими выход на поверхность граней кристалла алмаза. В одном случае кристалл алмаза был расколот, на поверхности скола обнажилось значительное по размеру включение серпентина, развившегося по оливину. В серпентине в виде темных микроскопических точек находились кристаллики магнетита. Эпигенетически серпентин может развиваться в алмазах также по энстатиту и хромдиопсиду.

Разными исследователями описано в качестве включений в кристаллах алмаза значительное число других минералов, которые образуются как псевдоморфозы по сингенетическим минералам, или находятся в трещинах, кавернах и каналах травления. Среди них указывались кварц (Кухаренко, 1955; Орлов, 1959; Harris, 1968), биотит (Williams, 1932), мусковит (Meyer, 1968;

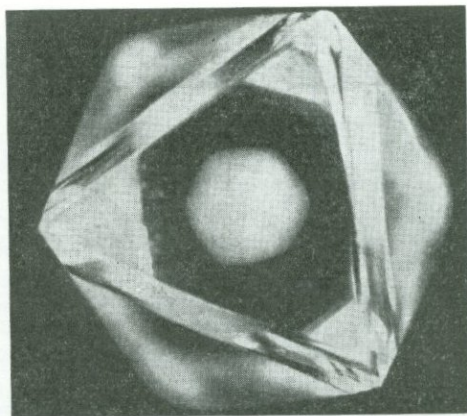


Рис. 83. Скопление субмикроскопических включений в центре кристалла алмаза (трубка «Мир», Якутия)

Harris, 1968), гематит, гётит (Орлов, 1959; Harris, 1968), каолинит (Harris, 1968) и другие минералы. Естественно, что самые различные минералы могут оказаться в трещинах в кристаллах алмаза и проникнуть в эти трещины либо в самих материнских магматических породах, либо в кластических породах, являющихся вторичными источниками алмазов в некоторых алмазоносных областях.

В некоторых случаях эти включения могут способствовать выяснению источников россышных алмазов. Так, например, где источниками являются кластические породы (Урал, Гана), на алмазах нередко наблюдаются припайки кусочков этих пород (кварца, кварцита и др.), которые дают основание связывать алмазы с этими породами.

Из имеющихся в настоящее время материалов можно сделать вывод, что определенно установленными сингенетическими минералами, кристаллизующимися одновременно с алмазом, являются оливин, энстатит, хромдиопсид, гранаты (хромовые пиропы и пиропальмандины), хромшпинелиды, рутил, графит. В кимберлитовых месторождениях алмазы находились в виде включений в некоторых из этих минералов: гранате, оливине и хромдиопсиде (Williams, 1932; Бобриевич и др., 1951), что также свидетельствует об одновременном их образовании. Отметим выявленные типоморфные особенности некоторых из этих минералов.

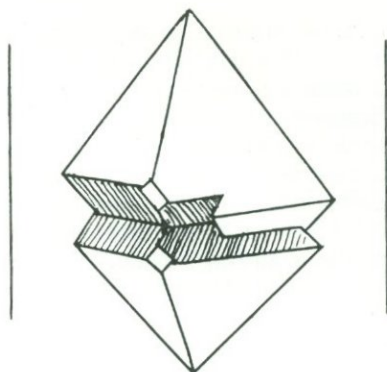
Оливины, включенные в алмазы, являются железистым форстеритом. Согласно данным Мейера (Meuer, 1968), их состав может быть выражен следующим соотношением составляющих их минералов: форстерит — 81,5—94,3; фаялит — 5,5—8,1; ларнит — 0,0—0,3; тефроит — 0,1—0,2. По сравнению с оливинами из кимберлитов в среднем они несколько более бедны фаялитовой молекулой и кроме того, для них характерна примесь хрома.

Среди включений гранатов выделяются лиловые и фиолетовые хромовые пиропы, в некоторых из которых содержание минерала $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ (кноррингит) достигает 40%. Эти гранаты резко отличаются повышенным содержанием хрома от гранатов, находящихся в перидотитах и подавляющего большинства образцов пироба из кимберлитов. Кроме этого, в алмазах находятся оранжевые гранаты, бедные хромом и значительно обогащенные железом (пироп-альмандины). Эти гранаты по своему составу близки гранатам из эклогитов.

Для хромдиопсидов характерно почти полное отсутствие Al^{IV} , повышенное значение отношения $Cr/(Cr + Al)$ и некоторое накопление K_2O , как это наблюдается в пироксенах из эклогитов (Соболев и др., 1970).

Следует обратить внимание, что в алмазах из разных месторождений мира находятся включения одних и тех же сингенетических минералов, причем их химический состав и другие особенности во всех случаях идентичны. Данные о химическом типоморфизме сингенетических включений в кристаллах алмаза имеют большое значение для решения вопроса о генезисе алмаза, что рассматривается в X главе настоящей работы.

ГЛАВА IX
ДИАГРАММА
ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ
УГЛЕРОДА
И СИНТЕЗ АЛМАЗА



Анализ диаграммы фазового состояния углерода, а также условий синтеза алмазов и механизма их образования в различных способах производства имеет большое значение для решения вопросов о генезисе природных кристаллов алмаза. Первые достаточно обоснованные теоретические расчеты кривой равновесия графит — алмаз для диаграммы фазового состояния углерода были выполнены Ф. Д. Россини и Р. С. Джессопом (Rossini, Jessup, 1938), О. И. Лейпунским (1939), Р. Берманом и Ф. Симоном (Berman, Simon, 1955). Эти расчеты привели к решению проблемы синтеза алмазов. Первое сообщение в печати об успешном их синтезе в расплаве металлов из графита и углеродсодержащих веществ было сделано в 1955 г. (Bundy, Hall, Strong, Wentorf, 1955). Одновременно алмазы были синтезированы в Советском Союзе группой сотрудников Института физики высоких давлений АН СССР под руководством акад. Л. Ф. Верещагина, а также шведской фирмой ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget).

На основании экспериментальных данных по синтезу алмаза, а также определений температур плавления графита и алмаза (Basset, 1939; Bundy, 1962, 1963; Alder, Christian, 1961)¹, Ф. П. Банди (Bundy, 1962) была составлена полная диаграмма фазового состояния углерода (рис. 84). На этой диаграмме участок линии равновесия алмаз — графит от 0 до 1200° К построен по уравнению Бермана — Симона; отрезок от 1400 до 2800° К — по экспериментальным данным о росте и графитизации алмаза; выше 2800° К произведена экстраполяция в соответствии с уравнением Бермана — Симона. В связи с понижением температуры перехода алмаз — жидкость по мере роста давления и по аналогии поведения антимонида индия, кремния и германия Ф. П. Банди предположил существование в области 600—700 кбар нового металлического состояния углерода с плотностью на 15—20% выше плотности алмаза. Эта новая фаза углерода недавно была синтезирована японским ученым Кавай (Kawai, 1971; реф. в журнале IDR, v. 30, № 360, November, 1970).

Как видно из диаграммы углерода, алмазы могут быть получены в очень широком интервале давлений и температур. К настоящему времени разработано много методов синтеза алмазов. В зависимости от способа производства алмазы синтезируются в различных участках области их устойчивости, включая и метастабильную область. Известны следующие методы получения алмазов, принципиально отличающиеся друг от друга условиями синтеза их кристаллов:

1. Синтез алмаза при высоких статических давлениях и температурах из графита и углеродсодержащих веществ в расплавах металлов и их спла-

¹ Наиболее точно кривая плавления графита до 60 кбар была изучена Н. С. Фатеевой и Л. Ф. Верещагиным (1963, 1968).

вов, играющих роль катализатора-растворителя. Для синтеза используются Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Ru, Os, Ir, Re, Cr, Mn и Ta. Температуры и давления в этом процессе колеблются в широких пределах, что будет показано ниже. запатентовано очень много различных способов синтеза алмаза этим методом, отличающихся конструкцией аппаратуры, а также выбором металлов и сплавов-катализаторов добавлением разных примесей, влияющих на условия синтеза и качество кристаллов и их свойства.

Алмазы, полученные этим методом, обычно имеют размеры от десятков микрон до 0,5—1 мм. Могут быть получены и более крупные кристаллы (до 6 мм), но они представляют собой параллельные сростки нескольких кристалликов, очень несовершенны и не пригодны для использования в технике в монокристалльных инструментах (сообщение в журнале *The Gemmologist*, v. 30, № 356, 1961). Однако в 1970 г. Р. Т. Лиддикот (Liddicoat, 1970)

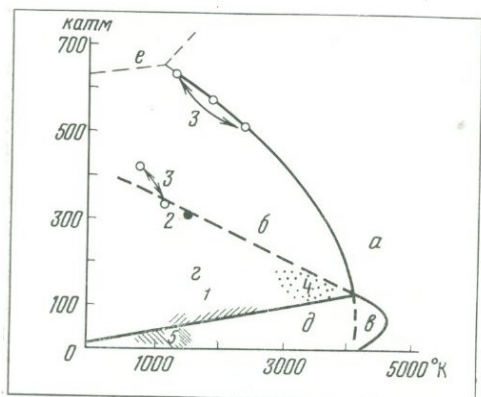


Рис. 84. Диаграмма фазового состояния углерода (Bundy, 1963; дополнительные обозначения из работы Безрукова и др., 1966)

a — расплав; *б* — стабильный алмаз; *в* — стабильный графит; *г* — поле устойчивости алмаза и термодинамически неустойчивого графита; *д* — поле устойчивости графита; *и* — термодинамически неустойчивого алмаза; *e* — углерод III (металлическая фаза). Синтез алмаза: 1 — Джеверел Электрик АСЕА; 2 — De Carli Jamieson 1960; 3 — Alder, Christian, 1961; 4 — Bundy, 1963; 5 — ВНИИСИМС

сообщил, что Х. Стронгом и Р. Венторфом были получены алмазы ювелирного качества (весом около одного карата) путем разращивания затравочных кристалликов алмаза в растворе — расплаве. Расплавом является никель, в котором растворялся алмазный порошок, и в связи с перепадом температур в системе углерод мигрировал из высокотемпературной области в более низкотемпературную, где помещался затравочный кристаллик. Скорость роста затравки была порядка 2—3 мг в час; общее время, которое было затрачено для получения кристаллов весом до одного карата, было равно 100 час. Давления были ниже, чем при синтезе в системе графит — металл.

2. Синтез алмаза путем создания условий для прямого перехода графита в алмаз в присутствии или отсутствии металла-катализатора. При этом используются высокие давления (300—400 кбар), создаваемые ударными волнами в результате взрыва (De Carli, Jamieson, 1961; Alder, Christian, 1961). Процесс протекает почти мгновенно в течение 1 мксек, в результате адиабатического сжатия возникает высокая температура порядка 1300° К. Полученные алмазы представляют собой порошок, состоящий из зерен размером около нескольких десятков микрон. При этом способе наряду с обычными алмазами, имеющими кубическую структуру, возникают так называемые гексагональные алмазы (лонсдейлит).

Б. Я. Олдер и Р. Х. Кристиан отметили, что при 400—450 кбар при комнатной температуре происходит спонтанный переход графита в алмаз. Были проведены эксперименты для исследования условий прямого перехода графита в алмаз и при статических давлениях (Bundy, 1962; Верецагин и др., 1965). Ф. П. Банди получил алмазы из графита при давлениях 130 кбар и температуре 3300° К.

Л. Ф. Верещагин и др. показали, что металл-катализатор путем диффузии в графит способствует переходу гексагональной модификации графита в его ромбоэдрическую модификацию, которая легко переходит в алмаз; при этом образовавшиеся кристаллики алмаза ориентированы плоскостями {111} параллельно плоскости (0001) графита, что свидетельствует о трансформации структуры графита в структуру алмаза в твердом состоянии.

3. Синтез алмазов с использованием окислительно-восстановительных реакций, в процессе которых из углеродсодержащих соединений освобождается свободный углерод, кристаллизующийся в соответствующих условиях в алмаз. Успешные эксперименты по синтезу алмаза этим методом приведены В. С. Петровым (1967), использовавшим карбонаты, которые при высокой температуре восстанавливались до выделения из них свободного углерода силикатами и ильменитом.

4. Синтез алмазов путем гидролиза в растворах, состоящих из гидроуглеродистых галогенидов и щелочных металлов. Процесс протекает при атмосферном давлении и комнатной температуре: синтезированные алмазы имеют размер от 1 до 10 мк (патент DOS 1906 719; реф. в журнале IDR, № 5, 1971).

5. Синтез алмазов путем наращивания алмазных пленок на грани алмазных затравок при низких давлениях или в небольшом вакууме. В этом процессе углерод для образования алмазов получается в результате диссоциации под влиянием высоких температур углеводородистых и других углеродсодержащих твердых, жидких и газообразных веществ. Один из способов получения алмазов этим методом был описан У. Дж. Эверсом (Eversole, 1962)¹: эпитаксиальное наращивание тонких алмазных пленок на кристалл алмаза производилось им в процессе термической диссоциации углеводородного соединения при температуре около 1000°С и давлении 9 кбар. В этом процессе большую роль играют активные свойства поверхности кристалла, которые обуславливают рост алмаза при низком давлении. Недостатком этого способа является то, что после наращивания тонкой пленки на чистую поверхность граней кристалла, последние покрываются черной сажистой пленкой, которая препятствует дальнейшему росту алмаза. После удаления пленки рост возобновляется, но последовательно образованные алмазные пленки непрочны срастаются друг с другом, и выращенные таким образом крупные кристаллы не могут быть использованы в ответственных монокристалльных инструментах.

Группой советских исследователей под руководством Б. В. Дерягина был детально разработан способ автоэпитаксиального синтеза кристаллов алмаза (Дерягин и др., 1970), а также получения нитевидных алмазных кристаллов (усов), которые в условиях эксперимента представляют метастабильную форму углерода (Дерягин и др., 1968, 1969).

Исходя из общегеологических условий формирования кимберлитовых алмазоносных месторождений в природе и данных по минералогическому исследованию алмазов, можно сделать определенный вывод, что алмазы кристаллизуются в магматическом расплаве при высоких температурах и давлениях (см. главу X, посвященную генезису алмаза). Из всех рассмотренных методов синтеза алмаза к природным условиям наиболее близким является метод получения алмазов при высоких температурах и давлениях в системе графит — металл (катализатор — растворитель). В связи с этим рассмотрим более подробно условия синтеза алмазов этим методом и существующие представления о механизме их образования.

¹ W. G. Eversole (1962). U. S. Patents № 3, 030, 187 and 3, 030, 188.

Метод производства алмазов при статических давлениях и высоких температурах в системе графит + металлический катализатор наиболее детально разработан и является одним из основных методов, использующихся в настоящее время для синтеза алмазов в промышленном масштабе. Обычно используются так называемые переходные металлы VIII группы, которые обладают способностью растворять углерод, имеют наибольшую работу адгезии, в связи с чем значительно снижают поверхностную энергию алмаза на границе со смачивающим расплавом металла, что способствует образованию зародышения в виде карбидов, оказывающих каталитическое воздействие на кристаллизацию углерода в структуре алмаза. Необходимые минимальные давления и температуры системы синтеза алмазов этим способом зависят от выбора металла-катализатора; они определяются по точке пересечения линии плавления каждого из выбранных металлов, насыщенных углеродом, с линией равновесия графит — алмаз на фазовой диаграмме углерода. Так, например, для Ni, часто используемого для синтеза алмаза, эти параметры равны: $P = 52,5$ кбар и $T = 1340^\circ\text{C}$ (Strong, 1967). В работе А. А. Джигардини и Дж. Е. Тайдингса (Giardini, Tydings, 1962) приведена таблица минимальных P и T для синтеза алмаза при использовании различных металлов (табл. 26).

Т а б л и ц а 26

Минимальные давления и температуры для синтеза алмаза в системе металл — графит
(по Giardini, Tydings, 1962)

Система	Давление, кбар	Температура, $^\circ\text{C}$	Система	Давление, кбар	Температура, $^\circ\text{C}$
«Инконэл» + графит	45	1150	Pt, Co (4 : 1) + графит	55	1500
Mn, Cu (12 : 1) + графит	48	1400	Fe + графит	57	1475
Co + графит	50	1450	Mn + графит	57	1500
Mn, Co (12 : 1) + графит	50	1450	Ta + графит	65	1800
Mn, Ni (12 : 1) + графит	53	1475	Pt + графит	70	2000
Ni + графит	55	1460	Cr + графит	70	2100

Использование сплавов и примесных добавок различных металлов (Cu, Au, Ag, V, W, Mo), а также окислов свинца, металлического кремния и карбида кремния в некоторых разработанных способах синтеза алмаза значительно снижает необходимые для кристаллизации алмаза температуры и давления (до 38—40 кбар и 700°C).

Рядом исследователей было изучено влияние температуры на морфологию и качество кристаллов (Bovenkerk, 1961; Безруков и др., 1966, 1967). Выявлено, что при высоких температурах образуются чистые октаэдрические кристаллы, при понижении температуры кристаллизуются кубооктаэдры и кубические кристаллы. Скорость роста кубических кристаллов более высокая, что приводит к захвату ими большого количества маточного расплава, состоящего из графита и металла-растворителя. При экспериментальных работах было выяснено, что добавки разных примесей в состав растворителя также сильно влияют на морфологию, качество и свойства алмазов.

Помимо синтеза монокристаллов, под руководством акад. Л. Ф. Верещагина был разработан способ получения поликристаллических образований алмаза (Калашников и др., 1967). Совместно с сотрудниками кафедры химии

высоких давлений МГУ нами было произведено сравнительное исследование этих поликристаллических образований с природными балласами (Никольская и др., 1968). На основании тождественности их строения произведена идентификация синтезированных поликристаллических образований с балласами.

Относительно механизма образования алмазов в системе графит — металл высказаны различные представления, которые имеют интерес с точки зрения решения вопроса о генезисе природных алмазов. Сначала предполагали, что образование алмазов происходит в расплаве металла, насыщенного углеродом, из-за различной растворимости графита и алмаза в области стабильности последнего, так как в этих условиях расплав, насыщенный по отношению к графиту, пересыщен по отношению к алмазу, что вызывает его рост. Однако позднее было выявлено, что не во всех металлах, растворяющих углерод, происходит образование алмазов. Так, например, при использовании Pb и Sb, растворяющих углерод, алмазы не возникают; в сплавах Cu — Ni количество образующихся алмазов прямо пропорционально содержанию никеля, хотя количество растворяющегося углерода в некоторых из этих сплавов одинаково (Strong, 1963). Таким образом, было установлено, что некоторые металлы являются не только растворителями, но и катализаторами, оказывающими благоприятное воздействие на рост алмазов.

Вопрос о механизме образования алмазов в системе графит — металл подробно рассматривается в работе Джииardini и Тайдингса (Giardini, Tydings, 1962). Они пришли к выводу, что использующиеся в качестве катализаторов металлы образуют ряд карбидов с последовательным увеличением стехиометрического содержания углерода. Последний в этом ряду, так называемый окончательный карбид разлагается на карбид более бедный углеродом и углерод, который кристаллизуется в алмаз. Эта точка зрения была проверена Л. Ф. Верещагиным и др. (1970). На примере железа показано, что образующийся в процессе синтеза цементит Fe_3C , а затем в FeC , якобы разлагающийся на Fe_3C и C , в действительности является устойчивым в условиях синтеза алмаза и выделяется одновременно с ним в виде сопутствующей фазы.

К. Лонсдейл и др. (Lonsdale et al., 1959) пришли к выводу, что при синтезе в системе графит — металл происходит эпитаксиальный рост алмаза на карбидах металлов в связи с их структурным изоморфизмом. Возможность эпитаксиального нарастания кубической модификации карбида кремния на грани (111) алмаза экспериментально была доказана А. В. Варшавским и Ю. Ф. Шульпяковым (1967), которые проводили опыты при давлениях порядка 60 кбар и температуре 1450—1500° С.

Интересные представления были высказаны Р. Х. Венторфом (Wentorf, 1966). По его мнению, в расплаве различных металлов в результате растворения графита образуются нейтральные, отрицательные или положительные частицы углерода. В промежуточных металлах возникают положительные частицы, которые, по-видимому, являются благоприятными для кристаллизации углерода в структуре алмаза.

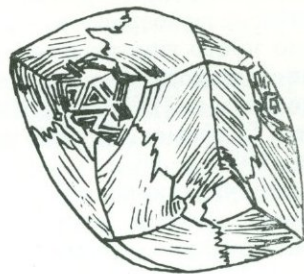
Вполне очевидно, что при различных способах синтеза алмаза могут быть и различные механизмы их роста, поэтому высказанные разные взгляды могут быть справедливы для того и другого случая. В природе кристаллизация алмаза происходит в очень сложном по химическому составу растворе-расплаве, в котором углерод находится в растворенном состоянии. Присутствие в магматическом расплаве щелочей, бора и других элементов может снизить температуру его консолидации до 800—900° С. В связи с этим условия синтеза алмаза в расплавах металлов, обладающих высокой температурой плавления, очевидно, отличаются от природных процессов. Многие

исследователи, занимавшиеся синтезом алмаза, высказывали мнение, что в природе процесс кристаллизации алмазов протекает при более низких параметрах. Присутствие в природном магматическом расплаве многих металлов, оказывающих каталитическое воздействие, может благоприятствовать кристаллизации алмаза. Кроме этого, установленные факты эпитаксиального срастания алмаза с другими минералами, находящимися в виде включений в алмазах, свидетельствуют о том, что в некоторых случаях сингенетические алмазу минералы могут являться центром их кристаллизации, что подтверждается исследованием кристаллов алмаза.

Природный процесс кристаллизации алмазов значительно более сложный в отношении изменения условий роста, состава расплава и времени кристаллизации по сравнению со всеми известными методами синтеза алмаза. Некоторые исследователи, занимавшиеся синтезом алмаза, иногда высказывались и о генезисе природных алмазов, механически перенося тот или другой метод синтеза и его условия в природу. Однако без учета парагенезиса алмаза, результатов минералогического исследования их кристаллов и общегеологических условий формирования алмазоносных пород этот вопрос решаться не может. С другой стороны, некоторые геологи, высказываясь о генезисе алмаза не учитывали в должной мере экспериментальные данные, что также приводило к ошибочным выводам. В следующей главе рассматриваются различные гипотезы о происхождении алмазов в природе, показывается несостоятельность некоторых из них и высказываются представления о характере процессов кристаллизации алмазов в разных типах алмазоносных пород (эклогитах, пироповых перидотитах и кимберлитах).

ГЛАВА X

ГЕНЕЗИС АЛМАЗОВ В ЗЕМНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ (ГИПОТЕЗЫ О ПРОИСХОЖДЕНИИ АЛМАЗОВ)



Высказано много гипотез о генезисе алмазов. Если перечислить все работы, в которых в той или иной степени затрагивается этот вопрос, то получится огромный библиографический список, свидетельствующий о широком интересе к этой проблеме многих исследователей. В последние годы, особенно в Советском Союзе, опубликовано много работ, в которых излагаются представления о происхождении алмазов.

Появление большого количества работ по этому вопросу объясняется рядом причин.

Во-первых, в Советском Союзе открыты кимберлитовые месторождения алмазов. Они стали всесторонне изучаться специалистами, многие из которых публикуют результаты своих исследований, высказываются о происхождении кимберлитов и находящихся в них алмазов (Бобриевич и др., 1959; Бобриевич, Илупин и др., 1964; Сарсадских, Ровша, 1960; Боткунов, 1964; Васильев и др., 1961, 1962, 1968; Милашев, 1965; Трофимов, 1963, 1964, 1966; Леонтьев, Каденский, 1957; Францессон, 1968).

Во-вторых, стали широко проводиться работы по синтезу кристаллов алмаза, в результате чего получено много экспериментальных данных об условиях их образования при различных методах производства. Естественно, что эти данные послужили основанием для решения вопроса о генезисе естественных алмазов (Neuhaus, 1960; Giardini, Tydings, 1962; Wentorf, Bovenkerk, 1961; Петров, 1967; Литвин, 1969; Безруков и др., 1970).

В-третьих, в результате исследования самих кристаллов алмаза было получено много новых данных об их химическом составе, физических свойствах, парагенезисе и морфогенетических особенностях, что дало основание сделать выводы об условиях кристаллизации и характере процесса образования алмазов (Кухаренко, 1954, 1955; Орлов, 1963, 1970; Růžicka, 1962, 1965; Бартошинский, Гневушев, 1969).

В-четвертых, ряд исследователей обратили внимание на нахождение алмазов в каменных и железных метеоритах; в связи с этим опубликованы работы, в которых объясняется образование алмазов в метеоритах, а также затрагивается вопрос о генезисе алмазов в кимберлитах (Urey et al., 1956; Carter, Neville, Kennedy, 1964; Lipschutz, Anders, 1961; Виноградов и др., 1968; Вдовыкин, 1970).

Представления о происхождении алмазов в метеоритах изложены в главе VII.

Гипотезы о генезисе земных алмазов, высказанные разными исследователями, весьма противоречивы; этот вопрос является одним из наиболее дискуссионных в геологической науке. Не будем здесь рассматривать представления, которые существовали в те времена, когда о коренных месторождениях алмазов ничего не было известно и о происхождении алмазов делались различные малообоснованные предположения.

После открытия в 1871 г. в Южной Африке алмазоносных магматических пород — кимберлитов — в конце XIX в. и первой половине XX в. было высказано много гипотез о возникновении алмазов в этих месторождениях. Все эти гипотезы подробно изложены в известной монографии А. Ф. Вильямса «Генезис алмаза» (Williams, 1932) и рассмотрены в ряде работ, посвященных алмазам (Трофимов, 1947; Соболев, 1951, 1960; Васильев и др., 1961, 1968; Stutzer, 1935 и др.).

Опишем коротко высказанные ранее представления о происхождении алмаза, которые имеют интерес, так как развиваются в том или ином виде и в настоящее время.

В своей монографии А. Ф. Вильямс систематизировал различные теории о генезисе алмаза. Им выделены три группы гипотез.

Согласно первой группе гипотез, алмазы выкристаллизовались в магматическом расплаве во время застывания его в верхних зонах земной коры в полостях образования кимберлитовых трубок. При этом предполагалось, что источником углерода для кристаллизации алмазов служили углеродсодержащие породы: углестые сланцы, угли и т. п. (Lewis, 1897; Schwarz, 1910). Эта теория со временем утратила свое значение, так как не было установлено связи между присутствием в кимберлитах этих пород и алмазоносностью. В настоящее время развивается гипотеза о происхождении алмазов за счет органических углеводородов, попадающих в магму из вмещающих осадочных пород (Васильев и др., 1961, 1968).

Согласно второй группе гипотез, алмазы кристаллизовались на глубине в ультраосновных породах, которые были подвергнуты дезинтеграции в результате воздействия на них кимберлитовой магмы. При этом алмазы освобождались и увлекались поднимающимся магматическим расплавом вверх. Основовоположники этого направления в объяснении генезиса алмазов Добре и Бонней (Bonney, 1899), изучавший первые образцы эклогита с алмазами, найденные в кимберлитовой трубке «Ньюленд». Недавно аналогичные представления были высказаны в работе Н. Н. Сарсадских и В. С. Ровша (1960).

Весьма оригинальной разновидностью этой теории было предположение Крукса (Crookes, 1897) о связи алмазов с углеродсодержащими расплавленными массами железа, находящимися, по его мнению, в глубинных зонах Земли. Близкие этому взгляды были высказаны недавно Венторфом и Бовенкерком (Wentorf, Vovenkerk, 1961).

Согласно третьей группе гипотез, алмазы кристаллизуются в ультраосновной магме на глубине еще до ее извержения, а также частично и во время ее подъема.

Ксенолиты эклогитов и перидотитов, содержащие иногда алмазы, по мнению сторонников этой точки зрения, являются гомогенными включениями в кимберлите и генетически связаны друг с другом, являясь плутонической фазой кристаллизации кимберлитовой магмы (Du Toit, 1906; Williams, 1932; Wagner, 1917).

В настоящее время большинство исследователей придерживаются этой точки зрения, полагая, что алмаз — магматический минерал, кристаллизующийся на глубине в щелочно-ультраосновной магме, из которой образуются кимберлитовые породы. Эта точка зрения обосновывается в работах В. С. Соболева (1960), А. А. Кухаренко (1954, 1955), В. С. Трофимова (1963, 1964, 1968), А. П. Бобриевича и др. (1959), В. А. Милашева (1965), Е. В. Францесон (1968), Ю. Л. Орлова (1963, 1970), Нейгауза (Neuhaus, 1960), Даусона (Davidson, 1971) и др. Во взглядах этих исследователей имеются разного рода расхождения, но все они объединяются общим положением, что источником углерода алмазов является ювенильный углерод,

содержащийся в самой магме, и алмазы кристаллизуются в этой магме совместно с оливином, гранатом, пироксенами и другими минералами, которые находятся в алмазах в виде сингенетических включений.

У исследователей, полагающих, что алмаз кристаллизуется в ультраосновной магме за счет ювенильного углерода, имеются разногласия в представлениях о месте кристаллизации алмазов. Одни из них считают, что кристаллизация алмазов начинается на глубине и продолжается некоторое время при подъеме магматического расплава вверх, как это предполагали ранее А. Ф. Вильямс, П. А. Вагнер и др. (Соболев, 1960; Францесон, 1968; Орлов, 1963, 1970; Литвин, 1969). Другие пришли к выводу, что алмазы начинают кристаллизоваться только в промежуточных очагах или так называемых камерах взрыва, образующихся на границе фундамента платформы и ее осадочного чехла, где создаются, по их мнению, необходимые высокие давления (Леонтьев, Каденский, 1957; Трофимов, 1963, 1964, 1968). Кроме этого имеются расхождения в представлениях об источнике углерода, порядке кристаллизации минералов и о причинах возникновения высоких давлений в промежуточных очагах.

Л. Н. Леонтьев и А. А. Каденский считают, что высокие давления создаются летучими компонентами, поступающими из магматического очага. По их мнению, пиропы и другие минералы, а также эклогиты и родственные им породы образуются непосредственно в камерах взрыва, где происходит и кристаллизация алмазов из ювенильного углерода. В. С. Трофимов придерживается этой же точки зрения, но полагает, что оливины, пироксены и хромшпинелиды кристаллизуются на глубине до кристаллизации алмазов и находятся в виде вкрапленников в перидотитовой магме, заполняющей промежуточные очаги. По его мнению, в промежуточном очаге давление постепенно возрастает; сначала в нем кристаллизуются гранаты альмандин-пиропового ряда, а затем уже при высоких давлениях пиропы одновременно с алмазами. Ильменит, флогопит и апатит образуются позднее алмазов на конечных этапах становления промежуточного очага. В. С. Трофимов (1967) пишет: «Таким образом, промежуточный очаг на конечных стадиях развития содержал гибридную относительно слабо раздифференцированную ультраосновную магму с заключенными в ней вкрапленниками оливина, пироксена, пироба, алмазов, ильменита, флогопита и ряда других минералов вместе с желваками родственных включений (эклогитизованными) ксенолитами амфиболитов, метаморфических сланцев, гнейсов и т. п., сильно обогащенную летучими компонентами. В этом очаге, где температура увеличивалась с глубиной, часто происходила интенсивная графитизация и оплавление вкрапленников алмаза, сказывающаяся в переходе остросеребряных и плоскогранных октаэдров в округлые ромбододекаэдры» (стр. 242).

Характер протекания процесса кристаллизации алмазов В. С. Трофимов (1967) представляет себе следующим образом: «Каждое новое поступление магмы в промежуточный очаг нарушало установившееся в нем равновесие и приводило, с одной стороны, к оплавлению ранее выделившихся минералов, а с другой — к кристаллизации новой серии тех же минералов ... Алмазы в кимберлитах также представлены кристаллами нескольких генераций, что подтверждается включениями алмаза в алмазе, причем включенный алмаз нередко обладает явными признаками коррозии и оплавления, указывающими на значительный промежуток времени, прошедший между кристаллизацией этих двух генераций алмазов» (стр. 241).

Материалы исследования кристаллов алмаза не подтверждают представления В. С. Трофимова о существовании нескольких генераций алмазов, кристаллизующихся через большие интервалы времени. Никто из исследователей алмазов не отмечал, что включенные в алмазы более мелкие кри-

сталлики алмаза несут следы коррозии и оплавления. Вообще оплавление алмазов в магматическом расплаве происходит не может, так как для этого необходимы чрезвычайно высокие температуры, порядка 4000°C . По нашему мнению, не происходит в магме и графитизация алмазов, как это можно видеть из материала, приводимого в главе VI при описании термических и химических свойств алмазов.

Взаимоотношение алмазов с гранатами альмандин-пиропового состава описывается при рассмотрении парагенезиса алмаза и свидетельствует о более позднем образовании этих гранатов по отношению к хромовым пиропам, находящимся в виде включений в алмазах. Вполне очевидно, что оливины, пироксены и хромшпинелиды кристаллизуются одновременно с алмазами, о чем свидетельствуют случаи их закономерного эпитаксиального срастания. Так как эти минералы В. С. Трофимов относит к глубинным протоматмическим образованиям, логично сделать вывод, что алмазы также кристаллизуются на глубине одновременно с ними.

В последние годы усиленно пропагандируют свою теорию В. Г. Васильев, В. В. Ковальский и Н. В. Черский (1961, 1962, 1967, 1968). Они также полагают, что кристаллизация алмазов происходит в локальных очагах и камерах взрыва в пограничной зоне фундамента и осадочного чехла, куда внедряется ультраосновная магма. Однако, по их мнению, источники углерода имеют смешанную природу и в своей подавляющей массе являются продуктом разложения углеводородов органического происхождения (битумы, нефть, газ, связанные с осадочными породами чехла). Они считают, что под влиянием магматического расплава эти вещества перестраиваются с образованием ацетилена и в ряде случаев расщепляются на водород и углерод. При этом образуются взрывчатые смеси (ацетилен, гремучий газ и различные концентрации смесей окиси углерода, водорода, углерода, метана, сероуглерода и др.) и накапливается свободный углерод. В результате взрыва этих смесей возникают термодинамические условия, обуславливающие переход свободного газообразного углерода в алмаз. При повторном развитии взрыва происходит дробление части алмазов, а в промежутках между взрывами — их частичное и даже полное растворение. Неоднократное повторение взрывов приводит к образованию новых алмазов и, кроме этого, образуются сложные кристаллы, ядрами которых служат уцелевшие кристаллы и их обломки. Росту алмазов способствует муассанит, свободный кремний для образования которого получается в результате взаимодействия магмы с вмещающими породами.

Указанные исследователи пишут: «Магматический очаг закладывался в базальных слоях осадочного чехла или в пограничной зоне фундамента: в это время верхняя часть земной коры (во всех случаях осадочный чехол) испытывала сжатие. По питающему каналу очаг заполнялся магмой и ювенильными газами. В такой замкнутой системе между флюидами, заполняющими очаг, и флюидами, поступающими из вмещающих пород, происходят химические реакции. В результате этих реакций повышаются давление и температура, возникают взрывчатые смеси и накапливается свободный углерод. Общее повышение температуры определяется суммарным тепловым эффектом в целом преобладающих экзотермических реакций.

По мере нарастания температуры химические реакции становятся более интенсивными, взрывы более мощными, а скачки давления высокими. На этой стадии развития объем очага увеличивается, и площадь контакта с вмещающими породами расширяется. После повышения температуры до $2100\text{—}2600^{\circ}\text{C}$ основными источниками энергии становятся ацетилен и гремучая смесь, образующаяся за счет диссоциации водяных паров. В процессе взрывов возникает термодинамическая обстановка, обеспечивающая переход

свободного газообразного углерода в алмаз. Обязательным условием такого перехода является перенасыщенность среды углеродом, которая создается в процессе развития очага за счет разложения ацетилена, метана и других углеродсодержащих соединений» (1968, стр. 242).

Из этого описания видно, насколько авторы вольны в терминологии и описании самого процесса. Во-первых, это видно из применения термина «флюиды», особенно при указании поступления их из вмещающих пород. Как известно, флюидами называются газово-водные погоны (растворы), отщепляющиеся от магмы, с которыми связано осаждение руд. Во-вторых, авторы пишут, что в результате реакций между флюидами возникают взрывчатые смеси и накапливается свободный углерод. Очевидно, что взрывы смеси газов могут происходить только в каких-либо полостях, о которых ничего в описании не сказано. Если реакции происходят в магме, то газы будут находиться в растворенном состоянии, и процессы взрыва в таких условиях происходить не будут даже потому, что взрывы газовых смесей могут осуществляться только в определенных критических объемах. Это условие авторами теории взрывов не обсуждается. Трудно себе представить и существование в такой обстановке свободного углерода, тем более газообразного.

Согласно кривой равновесия фазового состояния углерода, последний в газообразном состоянии может существовать лишь при температурах выше 4000°C . Вообще существование и накопление свободного углерода в магме, которая представляет собой очень сложную систему, едва ли возможно.

Этот вопрос уже затрагивал А. А. Кухаренко (1954). Он писал: «Учитывая очень высокую (в условиях силикатной магмы) способность углерода к ассоциации, процесс образования кристаллов алмаза в принципе можно представить себе как процесс конденсации атомов углерода: вначале в виде линейных молекулярных группировок (C_2), затем пространственных с алифатической связью — изолированных тетраэдров и их групп, образующих ультрамикрорекристаллиты и далее упорядоченную группировку этих кристаллов в микрорекристаллы» (стр. 132).

Нам представляется вероятным также, что углерод в магме находится в связанном состоянии с другими элементами. Освобождение его может происходить в результате окислительно-восстановительных реакций, непосредственно в момент роста кристаллов алмаза.

Недостатком теории В. Г. Васильева, В. В. Ковальского и Н. В. Черского является несколько тенденциозное освещение фактов. Авторы не сообщают о том, что изотопный состав углеводородов органического происхождения сильно отличается от изотопного состава углерода алмазов (Кропотова, 1967, Кропотова и др., 1967; Виноградов и др., 1965, 1970), что противоречит их представлениям об источнике углерода. Они не объясняют детально и парагенезис алмаза, указывая лишь, что муассанит является бесспорным парагенетическим спутником алмазов, образующимся одновременно с ними и способствующим их росту.

Хотя муассанит и найден в алмазоносных кимберлитовых трубках (Маршинцев и др., 1966), благоприятное влияние его на рост алмазов весьма сомнительно. Во-первых, муассанит не обнаружен как достоверное сингенетическое включение в кристаллах алмаза. Во-вторых, М. Силл (Seal, 1966), предположивший, что микроскопические включения в оболочках алмазов четвертой разновидности (coated diamonds) являются муассанитом, сделал вывод, что он отрицательно сказывается на росте алмазов, который в течение некоторого времени после начала выделения муассанита прекращается, так как углерод не идет на образование алмаза, а связывается кремнием. Это предположение представляется весьма вероятным, так как оболочки на алмазах являются самыми поздними образованиями. Оболочки представляют собой

внешнюю зону алмаза, переполненную микровключениями, и они образуются как на монокристаллах всех разновидностей, так и на зернистых агрегатах типа борта. Никогда не наблюдалось, чтобы кристаллы с оболочками находились в виде включений в алмазах или обрастали бортом. К тому же надо учитывать, что муассанит представляет собой весьма устойчивое соединение, в связи с чем трудно себе представить, что он разлагался с освобождением углерода, который шел бы на образование алмаза, как это предполагается, например, относительно неустойчивых карбидов металлов при синтезе алмаза (Giardini, Tydings, 1962).

Кроме этого, как было показано при описании парагенезиса алмаза, оливины и пиропы, находящиеся в виде включений в алмазах, обладают ясно выраженным химическим типоморфизмом. Обедненные железом оливины и обогащенные хромом пиропы, по всей вероятности, являются наиболее ранними минералами, выделяющимися в магматическом расплаве. Именно такого состава эти минералы находятся в алмазах. Если бы алмазы образовывались позднее этих минералов в камерах взрыва и захватывали бы уже ранее выкристаллизовавшиеся протомогматические минералы, то, очевидно, среди включений должны были бы находиться все минералы, относящиеся к протомогматической стадии: оливины, пиропы, хромшпинелиды, пироксены, ильменит, флогопит. Однако как известно, ильменит и флогопит как сингенетические включения в алмазах не обнаружены.

Обсуждая теорию происхождения кимберлитовых трубок и алмазов, высказанную Л. Н. Леонтьевым и А. А. Каденским (1957), В. Г. Васильев, В. В. Ковальский и Н. В. Черский пишут, что пироп и другие протомогматические минералы и обломки так называемых родственных кимберлитам пород (эклогитов, эклогитоподобных и других глубоководных ультраосновных пород) образовались до возникновения очага взрывов и были туда привнесены магматическим расплавом. Таким образом, они признают, что пиропы, оливины, пироксены и некоторые другие минералы, находящиеся в кимберлите, являются магматическими минералами, образующимися на глубине, так же как эклогиты и другие ультраосновные породы, родственные кимберлитам. Если эти минералы образуются на глубине из магматического расплава и встречаются в алмазах в виде включений, одновременный рост которых с алмазом доказывается их эпитаксиальным с ним сростанием, то нет оснований исключать алмаз из группы этих протомогматических минералов. Иначе приходится думать, согласно рассматриваемой теории, что они захватываются алмазами, образующимися во время взрыва, когда развиваются температуры значительно выше температуры их плавления. Однако оливины, пиропы и пироксены находятся в алмазах в виде правильных, хорошо ограненных кристалликов без следов оплавления. Не рассматривается авторами теория взрывов и алмазоносность эклогитов. Если это глубоководные породы, а алмазы в них возникли позднее, то необходимо объяснить, как в обломках твердой породы во время взрывов могли образоваться алмазы. Таким образом, В. Г. Васильев, В. В. Ковальский и Н. В. Черский по существу обходят вопрос о парагенезисе алмаза и образовании их в эклогитах. Они пишут, ссылаясь на данные по синтезу алмазов, что образование кристаллов алмаза в природе происходит за очень короткое время, за время взрыва успевают вырасти достаточно крупные кристаллы алмаза. Однако, как известно, в короткое время при синтезе образуются очень мелкие кристаллы. Для того чтобы вырастить алмазы размером около одного карата, Х. Стронгу и Р. Венторфу (Liddicoat, 1970) понадобилось держать давление и вести процесс роста в течение 100 час (скорость роста 2—3 мг в час). Отсюда ясно, что для образования природных крупных кристаллов требуются большие промежутки времени. Сложное зональное

строение большинства природных кристаллов алмаза свидетельствует о колебании условий кристаллизации в течение их непрерывного роста, об очень медленной, продолжительной, а не спорадической быстрой кристаллизации, прерывающейся растворением или дроблением, как это предполагается по теории взрывов.

Авторы теории взрывов совершенно не обсуждают вопроса о возможности сохранности алмазов в тех условиях, которые возникают во время и после взрывов. По мнению авторов, в магматическом расплаве не существует достаточно высоких давлений, необходимых для кристаллизации алмаза, а эти давления, возникают в процессе взрыва. По их представлениям, температура среды уже до взрыва в результате различных экзотермических реакций достигает 2400—2600° С. При отсутствии высоких давлений эти температуры уже должны вызвать графитизацию алмазов, если последние были образованы ранее. В процессе взрыва они, очевидно, еще больше повышаются. Высокие давления возникшие в момент взрыва, не являются статическими и после взрыва моментально уничтожаются. Однако высокая температура, возникшая в результате взрыва, будет сохраняться более длительное время, что после падения давления неминуемо приведет к графитизации алмазов. Таким образом, в том процессе, который описывают В. Г. Васильев и др. (1968), нет условий для сохранности кристаллов алмаза, так как если бы они и возникли в момент взрыва, то почти сразу должны были бы графитизироваться. Указанные выше недостатки теории происхождения алмазов в процессе взрывов делают ее малоубедительной.

Оригинальная точка зрения на генезис алмаза была высказана А. И. Боткуновым (1964). В результате изучения распределения алмазов в трубке «Мир» он отметил, что неравномерность распределения алмазов, уменьшение с глубиной их содержания, сильное искажение формы кристаллов алмазов, некоторая зависимость распределения алмазов от трещиноватости, алмазосодности вмещающих пород экзоконтакта и ксенолитов, длительность процесса образования алмазов плохо согласуются с представлениями образования алмазов на большой глубине при высоких давлениях в магматическом очаге. На основании этого он пришел к выводу: «указанные выше факты находят более простое объяснение, если допустить, что алмазы образуются на месте метасоматическим путем в пневматолитовую или даже гидротермальную фазу постмагматического процесса» (стр. 435).

По поводу этого взгляда необходимо отметить следующее. Решение вопроса о генезисе минерального вида не может быть сделано без анализа всех геологических фактов, полученных при изучении генезиса самих материнских пород, в которых находится этот минерал, а также анализа взаимоотношения его со всеми другими минералами этой породы. А. И. Боткунов совершенно не обсуждает парагенезис алмаза. Очевидно, если алмазы образуются при пневматолитовом или гидротермальном процессе, то пиропы, пироксены, оливины, хромшпинелиды и другие минералы, находящиеся в алмазах в виде включений, а также в кимберлитах, тоже следует считать метасоматическими минералами.

Однако делать такой вывод нет никаких оснований. Хорошо известно, что эти минералы находятся в кимберлитах в виде зерен с резорбированной поверхностью. С точки зрения А. И. Боткунова невозможно объяснить процессы растворения, коррозии и пластической деформации алмазов, а также резорбцию других минералов кимберлитов, так как эти процессы могут развиваться при достаточно высоких температурах, существующих только в магматическом расплаве.

А. И. Боткунов совершенно игнорирует данные расчета фазового состояния углерода и не обсуждает возможность кристаллизации углерода в форме

алмаза в газовой-водных растворах при низких температурах и обычных давлениях. Он не рассматривает природы растворов, из которых, по его мнению, кристаллизуются алмазы. Вполне очевидно, что они должны были бы отличаться от обычных гидротермальных растворов, иначе нельзя объяснить исключительную роль кимберлитов как единственных промышленно алмазоносных пород. Приводимые им факты алмазоносности пород экзоконтакта и ксенолитов могут быть объяснены импрегнацией кимберлитового материала по трещинам в эти породы.

Таким образом, точка зрения А. И. Боткунова на происхождение алмазов представляет собой пример в большой мере произвольного решения этой очень сложной проблемы.

Интересная гипотеза о генезисе алмазов развивается в последние годы В. С. Петровым (1959, 1967). Согласно его представлениям, кристаллизация алмазов происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, протекающих при воздействии оливина и ильменита, находящихся в кимберлитах на карбонаты вмещающих пород. По его мнению, эти минералы при температурах 500—1300° С являются восстановителями по отношению к кальциту и другим карбонатам. В результате окислительно-восстановительного процесса происходит выделение свободного углерода.

При воздействии известняка с ильменитом реакции протекают следующим образом:



(При воздействии известняка с оливином: $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Mg}_2 \cdot (\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}$. Конечным продуктом этих реакций являются энстатит, диопсид, магнетит и алмаз.

В. С. Петров (1967) пишет: «При наличии в сфере реакции свободного углерода окислы углерода находятся в равновесном состоянии, согласно реакции $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$. Это равновесие может быть сдвинуто вправо при кристаллизации углерода в алмаз по следующим причинам. При обычном давлении распад окиси углерода с выделением графита наиболее энергично происходит при 500° С. С повышением температуры интенсивность выделения графита уменьшается и при 900° С становится незначительной. Известно, что ниже 700° С алмаз устойчив по отношению к двуокиси углерода, тогда как графит ею окисляется. Следовательно, если в кимберлитовом теле после его формирования происходит кристаллизация углерода в алмаз при сравнительно низких температурах и давлениях, то алмаз как более устойчивый в химическом отношении, чем графит, не будет в дальнейшем принимать участия в окислительно-восстановительных процессах; образно говоря, он «выйдет из игры», вследствие чего равновесие сдвинется вправо, графит же может взаимодействовать с остальными компонентами, находящимися в сфере реакции: ильменитом, оливином и кальцитом, восстанавливая их и окисляясь при этом до окиси углерода, которая при распаде своих двух молекул снова выделяет углерод в атомарном состоянии. Поэтому такой процесс переотложения углерода может идти до тех пор, пока весь графит не перекристаллизуется в алмаз. Все это может произойти в том случае, если в зоне реакции появился и начал расти алмаз» (стр. 127—128).

Возникновение высоких давлений, необходимых для кристаллизации алмаза, объясняется В. С. Петровым следующим образом: «Как показали наши расчеты, при формировании кимберлитовых тел выделяются десятки тысяч тонн атомарного углерода. Его кристаллизация в графит происходит

со значительным увеличением объема, что неизбежно должно привести к созданию в сфере реакции повышенных давлений, возникающих в процессе самой реакции. Тем самым в сфере реакции будут создаваться благоприятные условия для кристаллизации веществ, образующихся при повышенных давлениях. В кимберлитах процесс графитизации может привести к созданию местных зон повышенного давления, достигающего фазового равновесия системы графит — алмаз в условиях формирования кимберлитов» (стр. 129).

Если бы точка зрения В. С. Петрова была верна, то, очевидно, всегда должна была наблюдаться концентрация алмазов в кимберлитовом теле главным образом в непосредственной близости с вмещающими карбонатными породами, причем содержания алмазов были бы исключительно высокими, что следует из его расчета количества выделяющегося атомарного углерода. С позиций В. С. Петрова трудно объяснить отсутствие алмазов во многих кимберлитовых трубках, залегающих в карбонатных породах, а также те случаи, когда среди вмещающих алмазоносные кимберлитовые трубки пород отсутствуют карбонатные породы, как, например, в Танзании и Южной Родезии. Этих противоречий уже достаточно для того, чтобы считать точку зрения В. С. Петрова маловероятной.

Выше описаны различные взгляды на генезис алмазов в кимберлитах, высказанные в последние годы разными исследователями. Вполне очевидно, что наиболее достоверной может быть признана та гипотеза, которой не противоречат все основные факты, полученные при исследовании петрологии алмазоносных пород и самих кристаллов алмаза. Естественно, что при решении вопроса о генезисе алмаза необходимо учитывать все данные, полученные при исследовании разновидностей кристаллов и поликристаллических образований алмаза, взаимоотношение их по времени образования, парагенезис алмаза, внутреннее строение кристаллов, отражающее историю их роста, а также объяснить эпигенетические процессы, развивающиеся после кристаллизации алмазов (пластическая деформация, растворение, коррозия, поверхностная графитизация).

Из всех рассмотренных выше гипотез, данные по этим вопросам наиболее удовлетворительно объясняются с точки зрения гипотезы глубинного магматического процесса образования алмазов. И, наоборот, многие из этих данных противоречат и опровергают взгляды, изложенные в других гипотезах, построенных в некоторых случаях на тенденциозно подобранном или сомнительном фактическом материале.

Решение вопроса о происхождении любого минерала тесно связано с представлениями о типе и условиях формирования тех пород, с которыми он генетически связан. В настоящее время определенно установлено, что генетически алмазы связаны только с породами ультрабазитового состава. Как было показано в главе VII, посвященной описанию нахождения алмаза в природе, достоверно установлена генетическая связь алмазов только с глубинными эклогитами и перидотитами, алмазоносные ксенолиты которых находятся в кимберлитах и с самими кимберлитами.

Кимберлиты представляют собой магматические породы, образующиеся из щелочно-ультраосновной магмы, проявление которой связано с глубинными разломами. Источником этой магмы является верхняя мантия, где существуют достаточно высокие давления и температуры. При подъеме магмы вверх по глубинному разлому начинается ее раскристаллизация. Порфиновые вкрапленники оливина, пиропы, пироксена, флогопита, циркона, ильменита и мелкие выделения хромшинелида, апатита, находящиеся в кимберлитах, большинство исследователей относят к протоматическим минералам, кристаллизующимся в раннюю стадию раскристаллизации ким-

берлитовой магмы на глубине. Исходя из парагенезиса алмаза, т. е. группы минералов, кристаллизующихся одновременно с алмазом (оливин, пироп, энстатит, диопсид и хром-диопсид, хромшпинелид, рутил, магнетит, коэсит), можно сделать определенный вывод, что алмаз также является протоматическим минералом, причем наиболее ранним по отношению к некоторым минералам, например, ильмениту, флогошиту и апатиту, включения которых не обнаружены в алмазах.

Некоторые исследователи считают, что кристаллизация алмазов в магматическом расплаве на глубине не происходит, так как там нет достаточно высоких давлений, которые, по их мнению, должны быть не менее 50—60 *кбар*. В связи с этим они полагают, что эти давления возникают в промежуточных очагах или камерах взрыва за счет накопления летучих компонентов, притока магмы снизу или в результате взрывов газовых смесей, как это было описано выше. Относительно этих точек зрения можно сказать следующее.

Согласно геобаре, давления порядка 50—60 *кбар* существуют на глубине 150—200 *км*. Однако кристаллизация алмаза может происходить на меньшей глубине при значительно более низких давлениях. Необходимые давления порядка 50—60 *кбар* предполагаются, исходя из условий синтеза алмаза, в системе графит — металл. Как было показано в предыдущей главе, при описании методов синтеза, минимальные давления и температуры в этой системе определяются по точке пересечения линии плавления выбранного металла с кривой равновесия графит — алмаз. Давления 50—60 *кбар* и температуры в интервале 1350—1500° С необходимы при синтезе алмазов с Со, Мп, Fe, Ni, Pt и другими металлами, обладающими высокой температурой плавления. Как известно, усложнение системы, т. е. использование сплавов и добавление различных примесей значительно снижает минимальные параметры синтеза (до $p = 38\,000$ *атм* и $t = 700^\circ$ С). Природный силикатный расплав представляет собой очень сложную в химическом отношении систему. Присутствие щелочей, бора и других элементов может снизить температуру его консолидации до 900—800° С, и, следовательно, кристаллизация алмаза может происходить в нем при более низких давлениях (~40 *кбар*) по сравнению с системой графит — металл.

Наличие в алмазах включений хромдиопсида с относительно повышенным содержанием K_2O (Соболев и др., 1970) свидетельствует о том, что давления при кристаллизации алмаза были, очевидно, не ниже 30 *кбар*, так как из экспериментальных работ известно, что калий может входить в решетку этого минерала при давлениях, превышающих указанную величину.

Эти рассуждения касаются определения возможных минимальных параметров, при которых может происходить кристаллизация алмаза. Естественно, что при более высоких P и T , соответствующих области устойчивости алмаза, этот процесс будет протекать безусловно. При накоплении соответствующих точных данных о химизме включений в кристаллах алмаза, об изменениях их состава и структуры в зависимости от давлений, на основании анализа полей устойчивости этих минералов в дальнейшем, очевидно, можно выяснить более определенно пределы колебаний P и T в процессе кристаллизации алмаза.

Прямым доказательством возможности кристаллизации алмазов на глубине в магматическом расплаве являются факты алмазности мантийных эклогитов и пироповых перидотитов.

Судя по некоторым признакам, в этих породах алмазы кристаллизуются в стабильных условиях. Об этом свидетельствуют те факты, что алмазы, находившиеся в ксенолитах, всегда были представлены только одной обычной разновидностью их кристаллов, которые во всех случаях имели форму

плоскогранных октаэдров со ступенчато-пластинчатым характером строения граней. В связи с тем, что в кимберлитах встречаются ксенолиты алмазоносных эклогитов и перидотитов, можно думать, что в них могут находиться также и отдельные кристаллы алмазов, освобожденные из этих пород. Однако, по нашему мнению, нельзя предположить, что все алмазы в кимберлитах генетически связаны с глубинными породами и только выносятся кимберлитовой магмой к поверхности в результате дезинтеграции или расплавления этих пород. Нахождение в кимберлитах различных разновидностей кристаллов и поликристаллических образований алмазов свидетельствует о сложных не стабильных условиях процесса их кристаллизации, который происходит, очевидно, в самой кимберлитовой магме.

Условия кристаллизации в этом случае изменяются во времени в связи с подъемом магматического расплава из глубины в верхние зоны земной

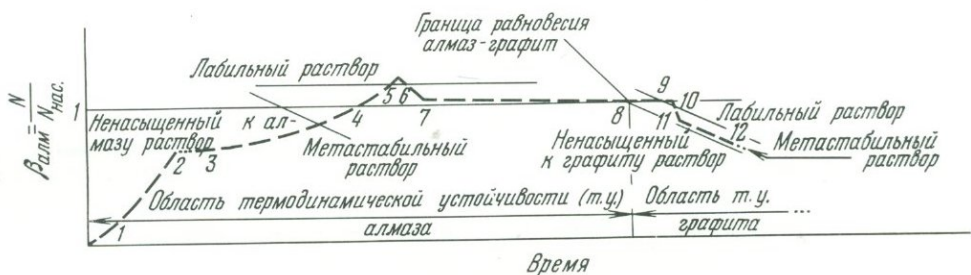


Рис. 85. Изменение коэффициента пересыщения (β) магматического раствора — расплава углеродом (Литвин, 1969). Описание различных этапов процесса дано в тексте

коры. Это обстоятельство может обусловить образование различных разновидностей кристаллов и зернистых агрегатов алмаза, а в конечную стадию формирования кимберлитовых трубок развитие пластической деформации и процесса растворения алмазов. Представление о развитии процесса кристаллизации можно составить из анализа генетического взаимоотношения различных разновидностей кристаллов и зернистых агрегатов алмаза, а также диаграммы пересыщения расплава углеродов с момента зарождения магмы и во время подъема ее в верхние зоны.

Ю. А. Литвиным (1969) описан предполагаемый ход процесса кристаллизации алмаза в природных условиях на основании диаграммы пересыщения. Им был построен график «коэффициент пересыщения раствора углерода к алмазу (β) — время» (рис. 85). По этому графику он предположил развитие следующих возможных основных этапов этого процесса:

1—3 — образование глубинного магматического очага. Углерод из твердого состояния переходит в раствор. Концентрация растворенного углерода, по всей вероятности, не достигает состояния насыщения к алмазу ($\beta < 1$). Происходит отщепление магматического потока, в процессе движения которого температура и давление системы падают, что сопровождается увеличением концентрации углерода (коэффициента пересыщения).

4 — в растворе достигается состояние насыщения к алмазу ($\beta = 1$). По мере дальнейшего движения потока и связанного с ним падения T и P состояние насыщения начинает превышать, но система находится в области метастабильного пересыщения ($\beta > 1$).

5—6 — достигается и превышает несколько граница метастабильного пересыщения к алмазу. Происходит самопроизвольное образование центров кристаллизации и начинается рост образовавшихся кристаллов алмаза.

Кристаллы плоскогранные прямореберные. Концентрация углерода падает довольно быстро за счет роста кристаллов алмаза, однако не ниже концентрации насыщения.

7—8 — по мере движения потока пересыщение в нем автоматически поддерживается при падении давления и температуры. Раствор находится в области метастабильного пересыщения и образования новых центров кристаллизации в нем не происходит.

8—9 — система «выходит» из области пересыщения для алмаза и находится в момент 8 в условиях, соответствующих условиям кривой равновесия на $P - T$ -диаграмме углерода. Рост кристаллов алмаза прекращается ($\beta = 1$). Затем система «входит» в область пересыщения для графита. В области метастабильного алмаза и насыщенного раствора сохраняется до границы этой области. Уже здесь, возможно, происходит в очень незначительной степени процесс растворения кристаллов алмаза с образованием округлых поверхностей (на вершинах, ребрах). Раствор является пересыщенным к графиту, но образования центров кристаллизации последнего не происходит.

9—11 — достигается граница метастабильного пересыщения к графиту. Происходит самопроизвольное образование центров кристаллизации и начинается рост кристаллов графита. Концентрация углерода падает за счет роста кристаллов графита, и раствор становится ненасыщенным к метастабильному алмазу. Происходит растворение кристаллов алмаза. Поскольку ненасыщенный раствор создается постепенно, растворение кристаллов алмаза в ненасыщенном в незначительной степени растворе сопровождается образованием округлых поверхностей.

12 — система достигает давлений, при которых происходит превращение части конденсированной фазы в газообразную. Процесс растворения кристаллов алмаза прекращается. Газообразные продукты производят разрушение вышележащих пород, которое сопровождается взрывными процессами.

Наши представления о развитии процесса кристаллизации алмаза, составленные на основании материалов исследования их кристаллов, в основном совпадают с представлениями Ю. А. Литвина. Однако, безусловно, наличие среди алмазов различных разновидностей кристаллов и зернистых агрегатов свидетельствует о более сложном этапе кристаллизации алмазов в длительном многофазовом процессе раскристаллизации кимберлитового магматического расплава. На ранних стадиях, когда расплав достигает пересыщения углеродом, возникают обычные кристаллы алмаза, которые, как правило, во всех месторождениях в количественном отношении резко преобладают над другими разновидностями. По своему характеру они соответствуют алмазам, находящимся в ксенолитах глубинных пород — эклогитов и пироповых перидотитов. Кристаллизация их, очевидно, начинается на глубине зарождения магматического очага при высоких температурах и давлении, соответствующих области устойчивости алмаза в этих условиях. В них находятся включения оливина, пироба, пироксенов, хромшпинелида, рутила и коэсита. Включения графита встречаются только по трещинам, развивающимся вокруг указанных минералов, что свидетельствует о его эпигенетическом образовании в этой разновидности кристаллов алмаза. Даже в эту стадию условия кристаллизации достаточно сложные, о чем свидетельствуют зонарное строение кристаллов алмаза первой разновидности и разнообразие форм их роста.

Зонарным строением обладают кристаллы алмаза, относительно обогащенные примесью азота. Отдельные зоны содержат различные количества примеси этого элемента, что свидетельствует о колебании условий кристаллизации и, возможно, концентрации азота в расплаве. Очевидно, концентрация азота в магматическом расплаве неравномерна, так как одновременно

с азотными кристаллами образуются (как правило, в очень незначительном количестве) безазотные и с ничтожной примесью азота кристаллы (Орлов, Афанасьева, 1966).

Некоторые исследователи полагают, что безазотные кристаллы образуются на глубине, а азотные в верхних частях земной коры (Růžicka, 1965). Эта точка зрения была основана на заключении, что все крупные кристаллы алмаза являются безазотными (Custers, 1955). Позднее это не было подтверждено.

Исследованиями Е. В. Соболева и др. (1966) выявлено, что в эклогитах, являющихся глубинными породами, находятся азотные кристаллы алмаза. Нами установлено, что в безазотных и обедненных примесью азота алмазах находятся те же включения, что и в азотных кристаллах. Интересные данные были получены С. Толанским (Tolansky, 1969), изучавшим кристаллы алмаза различных размеров из трех кимберлитовых трубок Южной Африки. Им установлено, что среди мелких кристаллов алмаза значительно больше безазотных кристаллов, чем среди крупных. Ядра крупных кристаллов иногда представлены безазотными алмазами, а внешние зоны — азотными. На основании этого он сделал вывод, что значительная часть алмазов начинает кристаллизоваться без примеси азота, а затем образуются зоны с различной концентрацией примеси этого элемента. Все эти данные позволяют сделать вывод, что безазотные кристаллы алмаза кристаллизуются в одной среде с азотными и, очевидно, в основной своей массе являются наиболее ранними образованиями.

Изменение степени пересыщения расплава углеродом и колебания температуры сказываются на морфологии кристаллов алмаза. При малых степенях пересыщения магматического расплава — раствора углеродом происходит медленный рост и образуются плоскогранные остросереберные октаэдрические кристаллы. При больших пересыщениях и быстром росте возникают октаэдры со ступенчато-пластинчатым строением граней и разнообразные комбинационные формы, образующиеся при таком характере развития граней. Бесцветные алмазы первой разновидности, очевидно, кристаллизуются в основной своей массе раньше, чем окрашенные в желтый цвет, так как последние исключительно редко наблюдаются в виде включений в бесцветных алмазах. Известны случаи зональной окраски, когда ядро кристалла представлено бесцветным алмазом, а внешняя зона окрашена в желтый цвет.

Позднее обычных бесцветных кристаллов формируются алмазы второй разновидности, представляющие собой кубические кристаллы, для которых характерна янтарно-желтая и зеленая окраска. Как известно из условий синтеза алмаза, кубические кристаллы образуются при более низких температурах, чем октаэдрические (Безруков и др., 1966). Кубические кристаллы никогда не наблюдались в виде включений в октаэдрических кристаллах.

Позднее основного количества кристаллов алмаза образуются зернистые агрегаты и другие разновидности. Этот вывод можно сделать на основании следующих фактов. В обычных кристаллах алмазов первой разновидности никогда не наблюдались включения зернистого борта, балласа и алмазов с оболочками. Прозрачные чистые кристаллы алмаза обрастают оболочками с графитом и другими субмикроскопическими включениями невыясненной природы, а в некоторых случаях и темным мелкозернистым бортом.

Образование кристаллов и их зернистых агрегатов, часто имеющих черный цвет из-за большого количества находящихся в них сингенетических включений графита (разновидности V—IX), обусловлено сильным изменением условий кристаллизации. В эту стадию кристаллизация, очевидно,

происходит при таких термодинамических параметрах, когда возможно одновременное выделение алмаза и графита, т. е. в условиях, близких к кри-вой равновесия алмаз — графит.

В самую позднюю стадию образуются алмазные оболочки с субмикроскопическими включениями, нарастающие как на обычные прозрачные кристаллы, так и на зернистые агрегаты. В это время, очевидно, происходит более интенсивная раскристаллизация расплава, в нем образуется большое количество микрокристаллитов, осаждающихся на поверхности граней, находящихся в магме кристаллов алмазов. Это приводит к развитию вокруг них так называемых оболочек, переполненных субмикроскопическими включениями, обуславливающими появление во внешней зоне кристаллов большого количества дислокаций.

Очевидно, кристаллизация алмазов заканчивается на определенной глубине, где давления падают до значений, соответствующих области неустойчивости алмаза.

Алмазы выносятся из глубин в верхние зоны, что приводит к последовательному падению давлений и изменению температуры. Этот вывод хорошо подтверждается характером эпигенетических процессов пластической деформации и растворения, которые развиваются после кристаллизации алмазов.

Процесс пластической деформации широко проявлен во всех разновидностях кристаллов алмаза. Перепад давления при выносе алмазоносного расплава из глубин в верхние зоны, очевидно, вызывает развитие этого процесса, который является как бы реакцией структуры алмаза на изменение давления.

Одновременно или несколько позднее развивается процесс растворения алмазов. Следы растворения наблюдаются всегда на всех разновидностях и зернистых образованиях алмаза. Таким образом, процесс растворения является неминуемым этапом в эволюции формирования алмазоносных месторождений. Очевидно, его развитие можно объяснить следующим. Естественно, что при выносе алмазоносного магматического расплава из глубинных зон в близповерхностные зоны изменяются не только термодинамические условия, а также и насыщение расплава углеродом. Если система становится открытой после формирования кимберлитовой трубки, то углерод может легко мигрировать из расплава с образованием CO_2 и других соединений. В этом случае расплав становится резко недонасыщенным углеродом, что вызывает растворение алмазов. Отсутствие следов регенерации поверхностей растворения свидетельствует о том, что процесс растворения алмазов протекает в верхних зонах, где рост их уже невозможен. После формирования кимберлитовых тел, по-видимому, происходит быстрая консолидация расплава, в связи с чем процесс растворения прекращается. Судя по всему, процесс растворения бывает кратковременным, но, очевидно, в случае длительного и интенсивного его развития он может привести и к уничтожению кристаллов, чем можно объяснить отсутствие алмазов в некоторых кимберлитовых трубках.

Уже в сформировавшихся кимберлитах в процессе их автометаморфизма происходит коррозия некоторых кристаллов алмаза. Обычно этот процесс затрагивает очень небольшое количество алмазов и не может существенно сказываться на алмазоносности кимберлитов.

Видимо, в это же время развивается процесс пигментации алмазов, в результате которого на поверхности некоторых кристаллов образуются зеленые пятна. Этот вывод можно сделать на том основании, что такие пятна иногда наблюдаются на корродированной поверхности, т. е. если бы они образовывались ранее, то были бы уничтожены при коррозии.

Как показали исследования, появление зеленых пятен на поверхности кристаллов алмаза вызвано дефектом в их структуре в виде нейтральной вакансии. Искусственно этот дефект в алмазах создается путем их радиоактивной обработки. На основании этого некоторые исследователи делают вывод, что находящиеся среди алмазов пигментированные кристаллы были подвергнуты естественному облучению.

Материалы исследования кристаллов алмаза позволили сделать изложенные выше выводы о характере процесса кристаллизации алмазов и эпигенетических процессах, развивающихся после их образования и оказывающих влияние на их морфологию и некоторые свойства. На основании парагенезиса алмаза можно совершенно определенно говорить о кристаллизации этого минерала в магматическом расплаве при высоких давлениях, существующих на больших глубинах. Вполне очевидно, что дальнейшее изучение кристаллов и выяснение условий формирования в их структуре различных дефектных центров азота и других элементов позволят более конкретно говорить о термодинамических параметрах кристаллизации тех или иных разновидностей форм выделения алмаза в кимберлитовых месторождениях.

ЛИТЕРАТУРА

- Аншлес О. М.* О природе округлых форм алмаза.— Ученые записки ЛГУ, 1954, № 178, вып. 4.
- Аншлес О. М.* Вывод формы кристаллов алмаза на основе их атомного строения.— Докл. АН СССР, 1955, 101, № 6.
- Аншлес О. М.* Первые результаты дискуссии о природе округлых форм алмаза.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1955, № 9.
- Аншлес О. М.* К дискуссии о природе округлых форм алмаза.— Записки ВМО, 1956, ч. 85, вып. 2.
- Афанасьева Е. А., Конорова Е. А.* Некоторые особенности счета частиц алмазами типа 1.— Физика тв. тела, 1963, № 5, вып. 9.
- Бартошнский З. В., Гневушев М. А.* О причинах оптической анизотропии алмаза.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1958, № 12.
- Бартошнский З. В.* Об алмазах из эклогита кимберлитовой трубки «Мир».— Геол. и геофиз., 1960, № 6.
- Бартошнский З. В.* Сравнительная характеристика алмазов из различных алмазоносных районов Западной Якутии.— Геология и геофизика, 1961, № 6.
- Бартошнский З. В.* Кристаллография якутских алмазов. Львов, 1962.
- Бартошнский З. В.* Кристаллография алмазов с проявлением природного растворения.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1965, № 19, вып. 4.
- Бартошнский З. В.* Кристаллография алмазов из россыпей северо-восточной части Сибирской платформы.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 3.
- Бартошнский З. В., Гневушев М. А.* Внешняя симметрия якутских алмазов и условия их кристаллизации.— Записки ВМО, 1969, серия 2, ч. 98, вып. 5.
- Бедарида Ф., Коматсу Х.* Двумерный рост октаэдрических кристаллов алмаза крыльчатыми треугольниками.— Рост кристаллов, 1967, 7, ч. 1.
- Безруков В. А., Безруков Г. Н., Бутузов В. П. и др.* Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в широком интервале температур и давлений.— Записки ВМО, 1966, ч. 95, вып. 1.
- Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Королев Д. Ф.* Некоторые кристаллографические черты синтетических и природных алмазов.— Рост кристаллов, 1967, 7, ч. 1.
- Безруков Г. А., Бутузов В. П., Горохов С. С.* Некоторые аспекты природного алмазообразования в свете экспериментальных данных.— Докл. АН СССР, серия геол., 1970, 193, № 1—3.
- Белов Н. В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
- Бетехтин А. Г., Болдырев Л. К. и др.* Курс минералогии, ОНТИ, 1936.
- Бетехтин А. Г.* Минералогия, Госгеолиздат, 1950.
- Бобривич А. П., Бондаренко М. Н., Гневушев М. А. и др.* Алмазные месторождения Якутии. Гос. научн.-техн. изд-во, 1959.
- Бобривич А. П., Смирнов Г. И., Соболев В. С.* Ксенолит эклогита с алмазами.— Докл. АН СССР, 1959, 126, № 3.
- Бобривич А. П., Илупин И. П., Козлов И. Т. и др.* Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. Изд-во «Недра», 1964.
- Бобривич А. П.* Общие вопросы петрологии кимберлитов. Проблемы петрологии и генетической минералогии, т. 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Бобривич А. П., Гончаров О. Д. и др.* К вопросу об алмазоносности территории УССР. Геология и условия образования алмазоносных месторождений. Пермское книжн. изд-во, 1970.
- Бобривич А. П., Юрк Ю. Ю., Грицик Е. П. и др.* Алмазоносность юго-западной окраины Русской платформы. Киев, изд-во «Наукова думка», 1970.
- Бокий Г. Б., Волков А. И.* Возможный механизм образования синтетического алмаза.— Кристаллография, 1969, № 1.
- Бонштедт-Куплетская Э. М.* Алмаз. Справочник «Минералы», т. 1. Изд-во «АН СССР», 1960.
- Боткунов А. И.* Некоторые закономерности распределения алмазов в трубке «Мир».— Записки ВМО, 1964, серия 2, ч. 93, вып. 4.

- Бочко А. В., Орлов Ю. Л. Вариации плотности у разновидностей природных алмазов.— Докл. АН СССР, серия матем., физ., 1970, 191, № 1—3.
- Варшавский А. В., Шульпяков Ю. Ф. Об ориентированной кристаллизации α -SiC на алмазе.— Докл. АН, 1967, 173, № 3.
- Варшавский А. В. Аномальное дупреломление и внутренняя морфология алмаза. Изд-во «Наука», 1968.
- Васильев В. Г., Ковальский В. П., Черский Н. В. Проблема происхождения алмазов.— Якутск, Якут. книжн. изд-во, 1961.
- Васильев В. Г., Ковальский В. П., Черский Н. В. Гипотеза органического происхождения алмазов.— Труды Якут. фил. СО АН СССР, сер. геол., 1962, сб. 14.
- Васильев В. Г., Ковальский В. П., Черский Н. В. Тайна происхождения алмазов. Изд-во «Знание», 1967.
- Васильев В. Г., Ковальский В. П., Черский Н. В. Происхождение алмаза. Изд-во «Недра», 1968.
- Вдовыкин Г. П. Алмазы в новом метеорите — урейлите.— Докл. АН СССР, 1969, 186, № 6.
- Вдовыкин Г. П. Алмазы в метеоритах. Изд-во «Наука», 1970.
- Вдовыкин Г. П. О происхождении алмазов в метеоритах и кимберлитах.— Геохимия, 1970, № 11.
- Верещагин Л. Ф., Калашиников Я. А., Фекличев Е. М. и др. К вопросу о механизме полиморфного превращения графита в алмаз.— Докл. АН СССР, 1965, 162, № 5.
- Верещагин Л. Ф., Фатеева Н. С. Кривые плавления графита, вольфрама и платины до 60 кбар.— Ж. эксперим. и теор. физики, 1968, 55, вып. 4 (10).
- Верещагин Л. Ф., Калашиников Я. О., Фекличев Е. М., Никольская И. В. Некоторые вопросы полиморфного перехода графит — алмаз.— Соврем. пробл. физич. химии, т. 1. Изд-во МГУ, 1968.
- Верещагин Л. Ф., Штеренберг Л. Е., Слесарев В. Н. О роли карбида Fe_3C в синтезе алмаза.— Докл. АН СССР, 1970, 192, № 4.
- Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии, т. 1. Изд-во АН СССР, 1912—1922 гг.
- Вилутис Э. С. Спектры люминесценции и термическое высвечивание сибирских алмазов.— Изв. АН СССР, 1959, 23, № 11.
- Вилутис Э. С., Кронегауз В. Г. Температурное тушение люминесценции сибирских алмазов.— Оптика и спектроскопия, 1963, 15, вып. 1.
- Виноградов А. П., Вдовыкин Г. П. Алмазы в каменных метеоритах. Геохимия, 1963, № 8.
- Виноградов А. П., Кронегауз О. И., Устианов В. И. Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным C^{12}/C^{13} .— Геохимия, 1965, № 6.
- Виноградов А. П., Кронегауз О. И., Орлов Ю. Л., Гриненко В. А. Изотопный состав кристаллов алмаза и карбонадо. Геохимия, 1966, № 12.
- Виноградов А. П., Вдовыкин Г. П., Ильин Н. П., Лосева Л. Е. Строение алмаз-графитовых сростков в метеоритах — урейлитах в связи с их происхождением — Геохимия, 1968, № 8.
- Витриченко Э. А., Полканов Ю. А. О проблеме космогенных алмазов в земных осадках. Астроном. циркуляр, изд. Бюро Астроном. сообщ. АН СССР, 14 мая 1972, № 698.
- Владимиров Б. М., Знамерский В. Н. Кимберлитовая трубка на юге Сибирской платформы.— Докл. АН СССР, 1961, 139, № 2.
- Войцеховский В. Н. Морфология тел роста и растворения положительных и отрицательных кристаллов. Л., 1965.
- Войцеховский В. Г., Мокиевский В. А. Некоторые вопросы взаимосвязи роста и растворения кристаллов.— Записки ВМО, 1965, ч. 94, вторая серия.
- Войцеховский В. Н., Мокиевский В. А. Проявление неоднородности кристалла при растворении и обезвоживании.— Кристаллография, 1965, 10, вып. 3.
- Войцеховский В. Н., Доливо-Добровольская Г. И., Мокиевский В. А. Об интерпретации округлых форм кристаллов.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 2.
- Войцеховский В. Н., Мокиевский В. А. К морфологии тел роста и растворения кристаллов.— Записки ЛГУ, 1968, 4, вып. 2.
- Гарри Дж. У., Генрик Р. К., Мейер Г. О. А. Ориентация включений силикатных минералов в природном алмазе.— Рост кристаллов, 1967, 7, ч. 1.
- Глазунов М. П., Кодочигов П. Н., Орлов Ю. Л. Определение примесей и изучение их распределения по объему кристаллов в алмазах.— Isotopenpraxis, 1967, Jb. 3, Hf. 6.
- Гневушев М. А. О происхождении обратнопараллельных треугольных впадин на гранях алмаза.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1955, № 9.
- Гневушев М. А. О следах травления на гранях алмаза.— Записки ВМО, 1956, ч. 85, вып. 3.
- Гневушев М. А., Бобков Н. А., Бартошинский З. В. Следы травления и растворения на якутских алмазах.— Мин. сб. Львовск. ун-та, № 11.
- Гневушев М. А., Николаева Э. С. О включениях оливина и пирона в якутских алмазах.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.
- Гневушев М. А., Бартошинский З. В. К морфологии якутских алмазов.— Труды Якут. фил. СО АН СССР, 1959, серия геол., № 4.
- Гневушев М. А., Кравцов Я. М. Некото-

- рые данные о составе примесей в уральских и якутских алмазах.— Материалы ВСЕГЕИ, новая серия, 1960, вып. 40.
- Гневусhev М. А., Крацов Я. М.* О составе примесей в уральских и якутских алмазах.— Докл. АН СССР, серия геол., 130, № 6, 1960.
- Гневусhev М. А., Красов Л. М., Дуботокто Ю. В., Дьякова Н. И.* Об окраске якутских алмазов. Алмазы Якутии.— Труды Якут. фил. СО АН СССР, 1961, сб. 6.
- Гневусhev М. А., Николаева Э. С.* Твердые включения в алмазах месторождений Якутии.— Труды Якут. фил. СО АН СССР, серия геол., сб. 6, 1961.
- Гневусhev М. А., Гомон Г. О., Футергендлер С. И.* О связи люминесценции алмаза с некоторыми другими его свойствами.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1963, № 17.
- Гневусhev М. А., Футергендлер С. И.* Доклад на научной сессии Федоровского института и Всесоюзного минералогического общества.— Записки ВМО, 1963, ч. 92, № 5.
- Гневусhev М. А., Шеманин В. И., Шеманина Е. И.* Еще раз о происхождении округлых алмазов.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1964, № 18, вып. 3.
- Гневусhev М. А., Футергендлер С. И.* Следы магматического расплава в алмазах.— Геол. и геофиз., 1965, № 2.
- Гневусhev М. А., Бартошинский З. В.* Несколько замечаний по поводу статьи Ю. Л. Орлова «К доказательству образования округлых кристаллов алмаза в процессе растворения».— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 2.
- Гневусhev М. А., Шеманина Е. И.* Опыт классификации кристаллов алмаза.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1970, № 24, вып. 1.
- Голубчина М. Н., Рабинович А. В.* Изотопный состав углерода алмазов и связанных с ними пород.— Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1958, № 5.
- Гомон Г. О.* Алмазы. Изд-во «Машиностроение», 1966.
- Григорьев Д. П., Шафрановский И. И.* Новые опыты по растворению алмаза. Записки ВМО, 1942, ч. XXI, № 1—2.
- Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Лукьянович В. М.* и др. О нитевидных кристаллах алмаза.— Докл. АН СССР, 1968, серия физ.-мат., 181, № 5.
- Дерягин Б. В., Буйлов П. Л., Зубков В. М.* и др. О нитевидных кристаллах алмаза.— Кристаллография, 1969, 14, вып. 3.
- Дерягин Б. В., Лютцау В. Г., Федосеев Д. В., Рябов В. А.* Автоэпитаксиальный синтез кристаллов алмаза.— Докл. АН СССР, серия мат., физ., 1970, 190, № 1.
- Дибров В. Е., Миронов Н. К., Холь Ф. И., Андрианов В. Т.* Геологическое строение и алмазоносность юго-западной части Сибирской платформы. Изд-во АН СССР, 1960.
- Дубинский С. А., Швецов Г. Ф.* Гамма-люминесценция алмаза.— В кн. «Применение радиоактивных изотопов в цветной металлургии», вып. 2, 1960.
- Дьяконова М. И.* Химический состав семикаменных метеоритов коллекции Комитета по метеоритам АН СССР.— Метеоритика, 1964, вып. XXV.
- Дэна Дж. Д.* и др. Система минералогии. ИЛ, 1951.
- Евдокимова Е. И., Шеманин В. И.* Некоторые особенности механизма роста кристаллов алмаза.— Труды Якут. фил. СО АН СССР, 1962, сб. 14.
- Еремеев П. В.* Микроскопические вросстки алмаза в ксантофиллите из Шипицких гор на Урале.— Горный ж., 1871, ч. 1, кн. 1.
- Еремеев В. П., Хирьяков М. Н.* Сообщение о находке алмазов в Крестовоздвиженской золотоносной россыпи.— Записки СПб. мин. об-ва, 1874, серия 2.
- Еремеев П. В.* Алмаз с р. Серебряной на Урале.— Горный ж., 1890, ч. 1, кн. 1.
- Еремеев П. В.* Сообщение об исследовании кристаллов алмаза из золотоносных россыпей Адольфовского лога Бисерской дачи.— Записки СПб. мин. об-ва, 1891, ч. XXVII, серия 2.
- Еремеев П. В.* О вновь найденном алмазе из кочкарских россыпей на Южном Урале.— Записки СПб. мин. об-ва, 1893, ч. XXX, серия 2.
- Еремеев П. В.* Алмазы из Енисейской тайги.— Изв. Акад. наук, 1898, 9, № 3.
- Еремеев П. В.* Алмазы из Енисейской тайги.— Записки Мин. об-ва, 1899, ч. XXXVI.
- Еременко Г. В., Полканов Ю. А.* Об окраске и люминесценции алмазов различного габитуса.— Записки ВМО, 1969, ч. 98, № 3.
- Еременко Г. К., Полканов Ю. А.* Особенности люминесценции мелких алмазов из песчаных отложений Украины.— Докл. АН СССР, серия геол., 188, 4—6, 1969.
- Ерофеев М. В., Лачинов П. А.* Метеорит из деревни Ново-Урей. Записки Мин. об-ва, 1888, 24.
- Жабин А. Г., Сурина Н. П.* Петрология даек, силлов и трубок взрыва. Изд-во «Наука», 1970.
- Ильин В. Е., Соболев Е. В.* О некоторых особенностях спектров возбуждения люминесценции природных алмазов.— Ж. прикл. спектроскопии, 1967, 7, № 3.
- Ильин В. Е., Соболев Е. В.* О природе осцилляций в спектрах возбуждения люминесценции в области собственного поглощения алмаза.— Ж. прикл. спектроскопии, 1969, 10, вып. 6.
- Ильин В. Е., Юрьева О. П., Соболев Е. В.* Относительная интенсивность линий чисто электронного перехода серий N 3,

- НЗ и Н4 спектров люминесценции алмаза.— Физика тв. тела, 1969, 11, № 9.
- Ильин В. Е.* Спектры поглощения и люминесценции примесных центров в алмазе. Новосибирск, 1970.
- Калашиников Я. А., Верещагин Л. Ф., Фекличев Е. М., Сухушина И. С.* Образование искусственных путем алмаза типа баллас.— Докл. АН СССР, 1967, 172, № 1.
- Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А.* О находке алмазов в титаноциркониевых песках.— Докл. АН СССР, 1964, 157, № 5.
- Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А.* О находке алмазов в прибрежно-морских третичных песках Украины (тезисы).— В сб. «Геология россыпей». Изд-во «Наука», 1965.
- Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А., Еременко Г. К. и др.* Новые данные об алмазности неогеновых и современных песчаных отложений некоторых районов Украины.— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 4.
- Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А.* О некоторых особенностях алмазов из титаноносных россыпей Северного Казахстана.— Новые данные о минералах СССР, 1971, вып. 21.
- Квоков К. П.* Дискковая скульптура на алмазах и ее происхождение.— Записки ВМО, 1959, ч. 88, вып. 3.
- Клюев Ю. А., Рыков А. Н., Дуденков Ю. А., Зубков В. М.* Спектры поглощения алмазов промежуточного типа.— Докл. АН СССР, серия мат., физ., 1969, 189, № 4.
- Ковальский В. В.* Кимберлитовые породы Якутии. Изд-во АН СССР, 1963.
- Кодочигов П. Н., Глазунов М. А., Меднис Н. В., Спицын В. И.* Определение примесей в естественных алмазах активационным методом.— В кн. «Нейтронноактивационный анализ». Рига, изд-во «Зинатне», 1966.
- Кодочигов П. Н., Глазунов М. А., Орлов Ю. Л., Спицын В. И.* Зональное распределение примесей в кристаллах алмаза.— Докл. АН СССР, 172, № 1, 1967.
- Кожин И. Н., Толкачев С. С.* Термическое расширение алмазов. Вестник ЛГУ, 1965, 20, № 10.
- Кокшаров Н. И.* О происхождении закругленных граней у кристаллов.— Записки Мин. об-ва, 1869, ч. 4.
- Кокшаров Н. И.* Материалы для минералогии России, СПб, 1870.
- Конорова Е. А., Сорокина Л. А., Шевченко С. А.* Фотопроводимость алмаза в ультрафиолетовой части спектра.— Физика тв. тела, 1965, 7.
- Копецкий Л.* Об алмазности Чешского массива.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 12.
- Кравцов Я. М., Футергендлер С. И.* Некоторые данные об алмазах, встречающихся в виде поликристаллических агрегатов. Записки ВМО, 1960, ч. 89, вып. 4.
- Кравченко В. В., Бокий Г. В.* Некоторые физические свойства природных и искусственных алмазов и их зависимость от атомной структуры.— Труды Якут. фил. СО АН СССР, серия геол., сб. 9, 1963.
- Крал Р.* Кимберлиты Чешского Среднегорья.— В кн. «Магматические формации» (Труды III петрогр. совещ.). Изд-во «Наука», 1964.
- Кроптова О. И.* Распределение изотопов углерода в кимберлитах и карбонатах Сибири в связи с вопросами генезиса алмазов и карбонатитов. М., 1967.
- Кроптова О. И., Гриненко В. А., Безруков Г. Н.* К вопросу о возможных изотопных эффектах при образовании алмазов.— Геохимия, № 8, 1967.
- Курылева Н. А.* К петрографии сибирских кимберлитов.— Записки ВМО, 1958, ч. 87, вторая серия.
- Кузаренко А. А.* О двух типах округлых кристаллов Уральского алмаза.— Докл. АН СССР, 1945, 50.
- Кузаренко А. А.* О спайности алмаза. Кристаллография. (Труды Федоровской научной сессии 1951 г.). Углетехиздат, 1952.
- Кузаренко А. А.* Об округлых кристаллах алмаза.— Ученые записки ЛГУ, 1954, № 178, вып. 4.
- Кузаренко А. А.* Алмазы Урала. Госгеолтехиздат, 1955.
- Кузаренко А. А., Титова В. М.* Новые данные по растворению кристаллов алмаза.— Ученые записки ДГУ, серия геол., 1957, № 215, вып. 8.
- Кузаренко А. А.* Основные проблемы геологии платформенных комплексов щелочно-ультраосновных пород.— Ученые записки ЛГУ, серия геол. наук, 1962, вып. 13, № 312.
- Лазукин В. Н., Терентьевский А. Н.* О возможном происхождении спектра электронного парамагнитного резонанса ионов азота в алмазе.— Докл. АН СССР, серия мат., физ., 1969, 187, № 5.
- Лазукин В. Н., Терентьевский А. Н.* Экспериментальное наблюдение $^{13}\text{C}^{4+}$, $^{29}\text{Si}^{4+}$, $^{77}\text{Se}^{4+}$ и S^{4+} ионов в решетке алмаза посредством ЭПР.— Докл. АН СССР, 1969, 188, № 5.
- Лебедев А. П.* Некоторые вопросы петрологии коренных алмазоносных пород в СССР.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 11.
- Лебедев А. П.* Вопросы петрологии базитов и ультрабазитов в связи с проблемой верхней мантии. Геохимия, минералогия, петрография. Ин-т научной информ., 1966.
- Лейпунский О. И.* Об искусственных алмазах.— Успехи химии, 1939, № 8, вып. 10.
- Леммлейн Г. Г.* Спектральное строение кристаллов. Изд-во АН СССР, 1948.
- Леонов В. Н., Прокопчук Б. И., Орлов Ю. Л.* Алмазы Приленской области. Изд-во «Наука», 1966.

- Леонтьев Л. Н., Каденский А. А. О природе кимберлитовых трубок Якутии.— Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2.
- Литвин Ю. А., Бутузов В. П. О росте кристаллов искусственного алмаза.— Докл. АН СССР, серия мат., физ., 1968, 181, № 5.
- Литвин Ю. А. К проблеме происхождения алмаза.— Записки ВМО, 1969, ч. 98, вып. 1.
- Маршинцев В. К., Щелчкова С. Г., Зольников Г. В., Воскресенская В. В. Новые данные о муассаните из кимберлитов Якутии.— Геол. и геофиз., 1967, 22, № 12.
- Масайтис В. Л., Футергендлер С. И., Гневушев М. А. Алмазы в импактиках Попигаевского метеоритного кратера. Записки Всес. мин. об-ва, 1972, ч. 401, вып. 1.
- Масайтис В. Л., Селивановская Т. В. Ударно-метаморфизованные породы и импактиты Попигаевского метеоритного кратера. Записки Всес. мин. об-ва, 1972, ч. 401, вып. 4.
- Милашев В. А. Кимберлитовые породы Анабаро-Оленёцкого района и некоторые вопросы их генезиса. М., 1961.
- Милашев В. А., Рабкин М. И. Кимберлиты Анабаро-Оленекской провинции и вопросы их генезиса.— Труды Якут. фил. СО АН СССР, серия геол., 1963, № 9.
- Милашев В. А., Крутойрский М. А., Рабкин М. И., Эрлих Э. Н. Кимберлитовые породы и пикритовые порфиры северо-восточной части Сибирской платформы.— Труды НИИГА, 1963, 126.
- Милашев В. А. Термин «кимберлит» и классификация кимберлитовых пород.— Геол. и геофиз., 1963, № 4.
- Милашев В. А. Петрохимия кимберлитов Якутии и факторы их алмазоносности. Изд-во «Недра», 1965.
- Митрофанова К. В. Фотогониметрия трех основных типов кривоугольных кристаллов алмаза.— Записки ВМО, 1956, ч. 85, вып. 4.
- Миусков В. Ф., Орлов Ю. Л. Рентгенодифракционное топографическое изучение якутских алмазов.— Докл. АН СССР, серия геол., 1966, 166, № 1.
- Михайлов Н. П., Полякова Е. Д. Об одном ошибочно выделенном типе коренных месторождений алмазов.— Сов. геология, 1959, № 6.
- Михалев Г. П., Аржанов Н. Д. Некоторые геологические особенности нижнеюрских алмазоносных отложений района кимберлитовой трубки «Мир».— Научные сообщ. Якут. фил. СО АН СССР, 1962, серия геол., вып. 7.
- Мизгенко В. И., Владимиров Б. М., Ненашев Н. И., Селдишева Е. В. Валун алмазоносного эклогита из кимберлита трубки «Мир».— Докл. АН СССР, 1970, 190, №№ 4—6.
- Мокиевский В. А., Титова В. М., Бартошинский З. В. Проявление пластической деформации в алмазе и некоторые вопро-
- сы, связанные с пластичностью кристаллов.— Записки ВМО, 1962, ч. 91, вып. 4.
- Мокиевский В. А., Войцеховский В. Н. Формы растворения кристаллов.— Записки ВМО, 1964, ч. 93, вып. 2.
- Моренштейн З. П. К вопросу о механизме люминесценции алмазов.— Ж. эксперим. и тех. физ., 1951, 21, вып. 2.
- Мокиевский В. А., Шафрановский И. И. Фотогониметрия округлых алмазов.— Кристаллография, 1955, вып. 4.
- Нардов В. В. К вопросу о механизме роста кристаллов алмаза.— Вестник ЛГУ, 1958, серия геол. и геогр., вып. 3.
- Никитин А. В. Влияние нагревания и давления на определенне физических свойств алмазов.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 3.
- Никольская И. В., Верещагин Л. Ф., Орлов Ю. Л. и др. Сравнительное исследование природных и синтетических балластов.— Докл. АН СССР, 1968, 182, ч. 1.
- Одинцова М. М., Файнштейн Г. Х. О геологии и возрасте древних алмазоносных россыпей в бассейне р. Малая Ботуобия.— Тр. Якут. фил. СО АН СССР, 1961, № 6.
- Одинцова М. М., Смирнова О. К., Назилов В. Н., Могучева Т. Т. Алмазоносность юрских отложений Приверхоанского прогиба.— Материалы по геол. и полезным ископ. Якут. фил. АН СССР, 1962, вып. 10.
- Одинцова М. М., Смирнова О. К. Об алмазоносности верхнепалеозойских и нижнемезозойских отложений Якутии.— В кн. «Геология россыпей». Изд-во «Наука», 1965.
- Орлов Ю. Л. К вопросу о генезисе округлых форм кристаллов алмаза.— Труды Мин. музея АН СССР, 1959, вып. 9.
- Орлов Ю. Л. Синтетические и эпигенетические включения в кристаллах алмаза.— Труды Мин. музея, 1959, вып. 10.
- Орлов Ю. Л. Растворение и коррозия кристаллов алмаза в процессе формирования и автотеморфизма алмазоносных пород.— Труды Мин. музея АН СССР, 1962, вып. 13.
- Орлов Ю. Л. Морфология алмаза. Изд-во АН СССР, 1963.
- Орлов Ю. Л. Разновидности кристаллов и поликристаллических сростков алмаза.— Новые данные о минералах СССР, 1965, вып. 16.
- Орлов Ю. Л., Прокопчук Б. И. Алмазы из русловых отложений р. Моторчуны (Приленская алмазоносная область).— Новые данные о минералах СССР, 1965, вып. 16.
- Орлов Ю. Л., Афанасьева Е. А. О происхождении алмазов I и II типов и причинах отличия их физических свойств.— Новые данные о минералах СССР, вып. 17, 1966.
- Орлов Ю. Л., Кодочигов П. Н. Эпигенетическое окрашивание кристаллов алмаза в дымчатые и розовато-лиловые цвета.—

- Новые данные о минералах СССР, 1968, вып. 18.
- Орлов Ю. Л., Кодочигов П. Н., Глазунов М. П. и др. Радиоактивационное определение примесей в алмазах. Новые данные о минералах СССР, вып. 18, 1968.
- Орлов Ю. Л., Кодочигов П. П., Куринов А. Д. Определение примесей алюминия и кремния в алмазах нейтронно-активационным методом. — Новые данные о минералах СССР, вып. 21. Изд-во «Наука», 1972.
- Орлов Ю. Л., Буберман Г. М. К характеристике алмазов, относящихся по своим свойствам к промежуточному типу. — Новые данные о минералах СССР, вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.
- Петров В. С. Генетическая связь алмазов с карбонатами кимберлитов. — Вестник МГУ, серия биол., почвовед., геол., геог., 1959, № 2.
- Петров В. С. О природном генезисе алмазов. — Рост кристаллов, 1967, 7, ч. 1.
- Плотникова М. И., Уманцев В. Н., Кардопольцева О. И. Результаты литологического исследования алмазных россыпей, связанных с «водораздельными галечниками» восточной части Сибирской платформы. — В кн. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. IV. Изд-во АН СССР, 1960.
- Погодаев К. П. Температурная зависимость электропроводности алмазов. — Физика тв. тела, 1960, 2, вып. 7.
- Полканов Ю. А. Характеристика и диагностическое значение люминесцентных свойств алмазов из неогеновых песков Украины. — В сб. «Полезные ископаемые Украины». Киев, «Наукова думка», 1966.
- Полканов Ю. А. Об алмазах кубического габитуса из третичных россыпей Приднепровья. — Докл. АН СССР, 1967, 173, № 4.
- Полканов Ю. А. О находке алмазов в нижнем Приднестровье. — Докл. АН СССР, 1967, 174, № 2.
- Пологрудов В. В., Пензин Ю. Г., Пензина Е. Е. Электролюминесценция алмаза. — Оптика и спектроскопия, 1964, 17, № 2.
- Прингсгейм П. Флюоресценция и фосфоресценция. ИЛ, 1951.
- Прокопчук Б. И., Сусов М. В. Алмазность верхнеюрских конгломератов на северо-востоке Сибирской платформы. — Разведка и охрана недр, 1960, № 6.
- Прокопчук Б. И., Израилев Л. М. Первые находки алмазов в нижнеюрских базальных конгломератах западного склона Приверхоанского краевого прогиба. — Докл. АН СССР, 1962, 147, № 4.
- Прокопчук Б. И., Израилев Л. М. Алмазы северо-восточной части Сибирской платформы, приуроченные к нижнеюрским внутриформационным конгломератам и галечникам. — Сов. геология, 1964, № 2.
- Прокопчук Б. И. Первая находка алмазов в келловейских отложениях северо-восточной части Сибирской платформы. — Докл. АН СССР, 1965, 164, № 6.
- Пушибрам К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, 1959.
- Пылев М. И. Драгоценные камни, их свойства, местонахождения и употребление. СПб, 1896.
- Равский Э. И. Геология мезозойских и кайнозойских отложений и алмазность юга Тунгусского бассейна. — Труды Геол. ин-та, вып. 22, 1959.
- Рожков И. С. Генетические типы алмазных россыпей Мало-Ботубинского района Западной Якутии. — Геол. и геофиз., 1960, № 3.
- Рожков И. С., Абрашев К. К., Константинова А. Ф. Некоторые особенности теплопроводности алмазов из месторождений «Мир» и «Айхал». — Геол. и геофиз. 1964, № 3.
- Рожков И. С., Абрашев К. К., Константинова А. Ф., Торицын Б. А. О зависимости электропроводности алмазов от температуры. — Геол. и геофиз., № 2, 1965.
- Рожков И. С., Михалев Г. П., Прокопчук Б. И., Шамшина Э. А. Алмазные россыпи Западной Якутии. Изд-во «Наука», 1967.
- Ружицкий В. О. Алмазы недр Европейской части СССР. — Природа, 1957, № 12.
- Ружицкий В. О. О находках алмазов на Русской платформе и перспективах ее алмазности. — Изв. Карел. и Кольск. фил. АН СССР, 1959, № 1.
- Ружицкий В. О. Об алмазности и кимберлитах Кольского полуострова. — Изв. Карел. и Кольск. фил. АН СССР, 1959, № 4.
- Рундикаст Д. В. Новые опыты по оплавлению алмазов. — В сб. «Кристаллография», Изд-во Ленингр. горн. ин-та, 1952.
- Самсоненко Н. Д. О распределении парамагнитных центров азота в некоторых алмазах типа I. — Физика тв. тела, 1964, 6, вып. 10.
- Сарсадских Н. Н., Ровша В. С. Об условиях генезиса минералов-спутников алмаза в кимберлитах Якутии. — Записки ВМО, 1960, ч. 89, серия 2, вып. 4.
- Соболев В. С. Геология месторождений алмазов Африки, Австралии, о-ва Борнео и Северной Америки. Госгеолтехиздат, 1951.
- Соболев В. С. Условия образования месторождений алмазов. — Геол. и геофиз., 1960, № 1.
- Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Соболев Н. В., Хлестов В. В. Связь процессов магматообразования с метаморфизмом и глубинным строением земной коры и верхней мантии. — В кн. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Изд-во «Наука», 1967.

- Соболев В. С., Най Б. С., Соболев Н. В. и др. Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки «Айхал», Якутия. — Докл. АН СССР, 1969, 188, № 5.
- Соболев Е. В., Бокий Г. Б., Дворянkin В. Ф., Самсоненко Н. Д. О корреляции оптических и ЭПР-спектров природных алмазов типа I. — Ж. структурн. хим., 1964, 5, № 4.
- Соболев Е. В., Самсоненко Н. Д., Ленская С. В. К вопросу о состоянии примесного азота в природных алмазах. — Изв. СО АН СССР, серия, хим., 1964, № 11 (3).
- Соболев Е. В., Бокий Г. Б., Лисойван В. И., Дворянkin В. Ф. К вопросу о природе экстрарефлексов типа «шипов» на лауэграммах природных алмазов. — Ж. структурн. хим., 1965, 6, № 3.
- Соболев Е. В., Бокий Г. Б., Самсоненко Н. Д. О некоторых особенностях спектров ЭПР алмазов. — Ж. структурн. хим., 1965, 6, № 3.
- Соболев Е. В., Ленская С. В. О проявлении «газовых» примесей в спектрах природных алмазов. — Геол. и геофиз., 1965, № 2.
- Соболев Е. В., Ленская С. В., Лисойван В. И. и др. Некоторые физические свойства алмазов из якутского эколита. — Докл. АН СССР, 1966, 168, № 5.
- Соболев Е. В., Лисойван В. И., Ленская С. В. О связи экстрарефлексов типа «шипов» в лауэграммах природных алмазов с оптическими свойствами. — Докл. АН СССР, 1967, 175, № 3.
- Соболев Е. В., Ильин В. Е., Ленская С. В., Юрьева О. П. О проявлении «пластинчатых дефектов» в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции природных алмазов. — Ж. прикл. спектроскопии, 1968, 9, № 4.
- Соболев Е. В., Ильин В. Е., Лежейко Л. В., Юрьева О. П. Проявление электронно-колебательных серий в спектрах рентгенолюминесценции алмаза. — Ж. прикл. спектроскопии, 1968, 9, № 5.
- Соболев Е. В., Ленская С. В., Лисойван В. И. О пластинчатых образованиях и структуре природных алмазов — Ж. структурн. хим., 9, № 6, 1968.
- Соболев Е. В., Ильин В. Е., Гильберт Э. И., Ленская С. В. Проявление примесного алюминия в спектрах поглощения алмаза. — Физика тв. тела, 1969, 11.
- Соболев Е. В. О природе желтой окраски алмазов. — Геол. и геофиз., 1969, № 12.
- Соболев Е. В., Самсоненко Н. Д., Ильин В. Е. и др. О преимущественном состоянии азота в природном алмазе. — Ж. структурн. хим., 1969, 10, № 3.
- Соболев Е. В., Ленская С. В., Лисойван В. И., Самсоненко Н. Д. О состоянии примеси азота в алмазах. — Проблемы петрол. и генетич. мин., 1970, 2.
- Соболев Е. В., Лисойван В. И. Примесные центры в алмазе. (Тезисы докладов. Восьмая отчетная научная конференция). Новосибирск, 1971.
- Соболев Е. В., Ильин В. Е., Лисойван В. И. Топографическое изучение распределения примесных центров по алмазу (Тезисы докладов. Восьмая отчетная научная конференция). Ин-т неорганической химии СО АН СССР, 1971.
- Соболев Е. В., Юрьева О. П., Ильин В. Е., Ахсенов В. К. О проявлении вакансий в алмазе. Тезисы докладов. Восьмая отчетная научная конференция. Ин-т неорганической химии СО АН СССР, 1971.
- Соболев Н. В., Бартошинский З. В., Ефимова Э. С. и др. Ассоциация олингранат-хромдиоксид из якутского алмаза. — Докл. АН СССР, серия геол., 1970, 192, № 6.
- Соболев Н. В., Воткнунов А. И., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. Н., Особенности состава минералов, ассоциирующих с алмазами из трубки «Мир» (Якутия). — Записки ВМО, 1971, ч. 100, вып. 5.
- Страхов Л. Г. Размещение кимберлитовых и базальтовых (долеритовых) трубок Сибирской платформы в зависимости от строения земной коры. — Докл. АН СССР, 1968, 179, № 5.
- Титова В. М. Ромбический узор поверхностных трещин на округлых кристаллах алмаза. — Материалы по изучению алмазов и алмазоносных районов СССР, новая серия, ВСЕГЕИ, 1960, вып. 4.
- Титова В. М., Футергендлер С. И. Об ориентировке графита, возникающего на алмазе в результате аллотропного превращения при нагревании. — Кристаллография, 1962, 7, № 6.
- Трофимов В. С. Канадский тип коренных месторождений алмаза и перспективы обнаружения его на территории Союза. — Разведка недр, 1939, № 7.
- Трофимов В. С. Коренные алмазоносные породы, иные чем кимберлиты. — Сов. геология, 1939, № 4—5.
- Трофимов В. С. Минеральные ресурсы зарубежных стран, вып. 7, Госгеолиздат, 1947.
- Трофимов В. С. Минеральные ресурсы капиталистических стран. Ч. III. Неметаллические полезные ископаемые. Гос. науч.-техн. изд-во лит. по геол. и охране недр, 1963.
- Трофимов В. С. Условия образования и закономерности распределения алмазов в кимберлитах. — Геол. рудных месторожд., 1963, № 2.
- Трофимов В. С. Геологические условия образования алмазов в кимберлитах. — В сб. «Проблемы образования руд». Изд-во «Недра», 1964. —
- Трофимов В. С. Алмазные диатремы. — Сов. геология, 1966, № 5.
- Трофимов В. С. О «кимберлитах» Чешского Среднегорья. — Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 11.

- Трофимов В. С.* Основные закономерности размещения и образования алмазных месторождений на древних платформах и в геосинклинальных областях. Изд-во «Недра», 1967.
- Трофимов В. С.* О термине «кимберлит». — Изв. АН СССР, № 11, 1970.
- Уруссовская А. А., Орлов Ю. Л.* О характере пластической деформации кристаллов алмаза. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 5.
- Уханов А. В., Духанин С. Ф., Забурдин К. С.* Кимберлиты бассейнов рек Омонос и Укуки. — Труды НИИГА, 1959, 65, вып. 13.
- Фатеева Н. С., Верецагин Л. Ф., Колотыгин В. С.* Оптический метод определения температуры плавления графита в зависимости от давления от 40 000 атм. — Докл. АН СССР, 1963, 152, № 2.
- Федоров Е. С.* Курс кристаллографии. СПб., 1901.
- Фекличев В. Г.* Микроструктурное исследование явлений растворения кристаллов берилла. — Труды ИМГРЭ, 1963, вып. 18.
- Ферман А. Е.* Алмаз, его кристаллизация и происхождение. — Природа, 1912, № 5.
- Ферман А. Е.* Драгоценные и цветные камни России, т. 1. Л., 1922.
- Ферман А. Е.* Геохимия, т. III. ОНТИ, 1937.
- Франк-Каменецкий В. А.* Природа структурных примесей и включений в минералах. — Изд-во ЛГУ, 1964.
- Францессон Е. В.* Петрология кимберлитов. Изд-во «Недра», 1968.
- Футергендлер С. И.* Исследование включений в алмазах методом рентгеноструктурного анализа. — Записки ВМО, 1956, вторая серия, ч. 85, вып. 4.
- Футергендлер С. И., Франк-Каменецкий В. А.* Ориентированные вроски оливина, граната и хромшпинелида в алмазах. — Записки ВМО, 1961, ч. 90, № 2.
- Футергендлер С. И.* Рентгенографическое исследование отечественных алмазов и включений в них минералов. Л., 1964.
- Футергендлер С. И., Франк-Каменецкий В. А.* Об эпитаксиальной природе некоторых включений в алмазах. — Рентгенография мин. сырья, 1964, № 4.
- Футергендлер С. И.* Случай обрастания рутила кристаллами алмаза. — Геол. и геофиз., 1965, № 1.
- Хрущев М. М.* О выборе основного метода определения твердости минералов. — Заводская лабор., 1947, № 9.
- Ху Ши-линь.* Шаньдунские алмазы. — РЖ, 1960, 10.
- Шафрановский И. И.* К кристаллографии алмазов бразильского типа. — Докл. АН СССР, 1940, 26, № 7.
- Шафрановский И. И.* К кристаллографии уральских алмазов. — Записки Мин. об-ва, 1940, 19, вып. 2—3.
- Шафрановский И. И.* Результаты статистического исследования округлых уральских алмазов. — Докл. АН СССР, 1941, 31, № 8.
- Шафрановский И. И.* Кристаллография округлых алмазов. — Изд-во ЛГУ, 1948.
- Шафрановский И. И., Григорьев Д. П.* Новые опыты по растворению алмаза. — Ученые записки ЛГУ, 1949, серия естеств., № 88.
- Шафрановский И. И.* Замечания по поводу статьи проф. О. М. Аншелеса «О природе округлых форм алмаза». — Записки ВМО, 1955, ч. 84, вып. 1.
- Шафрановский И. И.* Кристаллы минералов. Гос. научн.-техн. изд-во лит. по геол. и охране недр, 1961.
- Шафрановский И. И.* Алмазы. Изд-во «Недра», 1964.
- Шафрановский И. И., Аляев В. Ф., Боткунов А. И.* Двойники алмаза тетраэдрического облика. — Записки ВМО, 1966, ч. 95, вып. 5.
- Шафрановский И. И., Мокиевский В. А., Готовцев В. В., Коломенский В. Д.* К вопросу о кристалломорфологии алмаза. — В кн. «Проблемы петрологии и генетической минералогии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.
- Шейнманн Ю. М.* О положении и возрасте ультраосновных пород Сибирской платформы. — Разведка и охрана недр, 1957, № 1.
- Шейнманн Ю. М.* Формация месторождений ультраосновных — щелочных пород. — Геол. месторожд. редких элементов, 1961, вып. 12—13.
- Шеманин Е. И., Шеманина В. И.* Регенерация поверхностей сколов на кристаллах алмаза. — Записки ВМО, 1964, ч. 93, вып. 2.
- Шестопалов М. Ф.* Находки алмазов и алмазоносных пород в СССР. — Труды Центр. п.-п. лабор. камней-самоцветов, 1938, вып. 4.
- Шубников А. В.* О возможных и невозможных структурных модификациях алмаза. — Труды Ин-та кристаллограф. АН СССР, вып. 11, 1955.
- Щербакова М. Я., Соболев Е. В.* Электропарамагнитный резонанс понизированных пар азота в алмазе. — Физика тв. тела, 1969, 11, № 5.
- Юрк Ю. Ю., Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А.* Кристалломорфология и физические свойства алмазов россыпей Украины. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 4.
- Юрк Ю. Ю., Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А.* О некоторых особенностях алмазов из третичных россыпей Украины. — Геол. и условия образов. алмазных месторожд. Пермское книжн. изд-во, 1970.
- Adams L. H. J.* Wash. Acad. Sci., 1921, 11.
- Alder B. J., Christian R. H.* Phys. Rev. Letters, 1961, 7.

- Anderson B. W.* Lines and line systems in the fluorescence spectra of diamond.— *J. Gemmology*, 1962, 8, N 5.
- Angus J. C., Will H. A., Stanko W. S.* Growth of diamond seed crystals by vapour deposition.— *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, N 6; *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, N 12.
- Artom A.* Ricerche dull proprieta electriche del diamante.— *Atti. R. Ac. Sci. Torino*, 1902, 37.
- Baker H.* On a crystal of diamond. *Journ. Chem. Soc. London*, 1880.
- Ball S. H.* Diamond sources, other than kimberlite.— *Congres Int. Mines. met. Geol. appl.*, 1930.
- Barton F. R.* The ballas form of diamond.— *Nature (Engl.)*, 1961, 189, N 4758.
- Batterman B. W.* Hillocks, pits and etch rate in germanium crystals.— *J. Appl. Phys.*, 1957, 28, N 11.
- Bauer M., Spencer L. J.* Precious stones. Griffin and Co Ltd. London, 1904.
- Bauer M.* Edelsteinkunde. Bernhard tauchnitz, Leipzig, 1932.
- Baumhauer E. H.* Sur la cristallisation du diamant.— *Arch. nêerland Sc. nat.*, 1881, 16.
- Becke F.* Bemerkungen über krumme Kristallflächen.— *Tschermaks Min., petr. Mitt.*, 1907, 26.
- Beckenkampf I.* Über Zwillingsbildung.— *N. Jahrb. Min. Geol.*, Pal. 1923, 48.
- Bedarida F., Komatsu H.* Some growth Features on (111) faces of natural diamonds.— *Acta cryst.*, 1966, 21.
- Bedarida F.* Micromorphology of (111) faces in diamond twins. *Acta cryst.*, 1967, 23, N 5.
- Bell M. D., Leivo W. J.* Rectification, photoconductivity and photovoltaic effect in semiconducting diamond.— *Phys. Rev.*, 1958, 111, N 5.
- Belt R. F.* Etching and x-ray topography of flux-grown magnetic garnets.— *J. Appl. Phys.*, 1969, 40, N 4.
- Berman R., Simon F.* On the graphite — diamond equilibrium.— *Zs. Electrochem.*, 1955, 59, N 5.
- Berman R.* Thermal properties. Physical properties of diamond. Ch. 14. Clarendon press. Oxford, 1965.
- Berman R.* Diamond as heat sins — a review. *Diamond Research*, 1970.
- Bernhardi.* Versuch einer Anordnung der Mineralien nach ihren wesentlichen Bestandtheilen... *Gehlen.* — *J. Chemie Phys.*, 1810, 9.
- Berwerth F.* Grosser Diamantkristall aus dem Capland.— *Tscherm. Min., Petr. Mitt.*, 1899, 19.
- Bhagavantam S.* Normal oscillations of the diamond structure.— *Proc. Ind. Acad. Sci. (A)*, 1943, 18.
- Bhagavantam S.* Normal oscillations of the Td class diamond structure.— *Proc. Ind. Acad. Sci. (A)*, 1944, 20.
- Bhagavantam S., Bhimasenachar J.* Elastic constants of diamond.— *Proc. Roy. Soc., A.*, 1946, 187, N 1010.
- Bishui B. M.* On the origin of fluorescence in diamond.— *Ind. J. Phys.*, 1950, 24, N 10.
- Blank E. W.* Diamonds fields in the United States.— *Rocks Minerals, Peckskill*, 1934, 9, N 10—12.
- Bleaney B., Owen J.* Electron spin resonance in diamond. *Diamond Research*, 1965.
- Bonney T. G.* The parent rock of the diamond in South Africa.— *Proc. Roy. Soc.*, 1899, 6, N 7.
- Bournon J. L.* Catalogue raisonné des diamants dans le cabinet de Sir. A. Hume. *Londers*, 1815.
- Bournon J. L.* Catalogue de la collection minéralogique particulière du roi. *Paris*, 1817.
- Boutan.* Le diamant (*Encyclop. chim. de Fremy*). *Paris*, 1886, 2.
- Bovenkerk H. P., Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R.* Preparation of diamond.— *Nature*, 1959, 184, N 4693.
- Bovenkerk H. P.* Morphology and physical characteristics of synthetic diamond.— *Amer. min.*, 1961, 46, N 7—8.
- Bovenkerk H. P.* Some observations on the morphology and physical characteristics of synthetic diamond. *Progress in Very High Pressure Research. N. Y.*, 1961.
- Branner G. G.* Geology of America's diamond fields.— *Pan.— Am. Geol. Des — Moines*, 1929, 51.
- Brauns D.* Die optischen Anomalien der Kristalle. *Leipzig*, 1891.
- Breithaupt A.* Vollständiges Handbuch der Mineralogie. *Dresden u. Leipzig*, 1847.
- Brewster D.* *Edin. Roy. Soc. Trans.*, 1861, 23.
- Bridgman P. W.* Explorations toward the limit of utilizable pressures.— *J. Appl. Phys.*, 1941, 12, N 6.
- Brunton J. H.* The mechanical properties of diamond. *Diamond Research*, 1964.
- Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R. H.* Press release, VSA, February, 1955.
- Bundy F. P., Bovenkerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H.* Diamond — graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond.— *J. Chem. Phys.*, 1961, 35, N 2.
- Bundy F. P.* Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus.— *Science*, 1962, 137, N 3535.
- Bundy F. P.* Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus.— *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, N 3.
- Bunting E. N., Valkenburg A.* Some properties of diamond.— *Amer. min.*, 1958, 43, N 1—2.
- Buttgenbach H.* Les minéraux de Belgique et du Congo Belge. *Paris — Liege*, 1947.
- Camsell G. A.* New diamond locality in the Tulameen district. *British Columbia. Econ. Geol.*, 1911, 6.
- Carter N. L., Kennedy G. C.* Origin of dia-

- monds in the Canyon Diablo and Novo Urei Meteorites.— *J. Geophys. Research*, 1964, **69**, N 12.
- Caticha-Ellis S., Cochran W.* The x-ray diffraction Spikes of diamond.— *Acta Cryst.*, 1958, **11**.
- Cattelle W. R.* The Diamond. N. Y., 1911.
- Caveney R. J.* The reciprocal lattice spikes in Type I^a diamonds.— *Phil. mag.*, 1968, **18**, N 151.
- Champion F. C.* Electronic properties of diamonds. Butterworths, London, 1963.
- Champion F. C., Prior J. R.* Effects of pressure on some optical and electrical properties of diamonds.— *Nature*, 1958, **182**, N 4642.
- Charette J. J.* Essai de classification des bandes d'absorption infrarouge du diamant.— *Physica*, 1961, **27**, N 11.
- Charette J. J.* Natural and synthetic diamond under infra-red light.— *Industr. Diamond Rev.*, 1966, **26**, N 305.
- Chestley F. G.* Investigation of the minor elements in diamond.— *Amer. min.*, 1942, **27**, N 1.
- Chrenko R. M., McDonald R. S., Darrow K. A.* Infra-red spectra of diamond coat.— *Nature (London)*, 1967, **213**, N 5075.
- Clark C. D., Ditchburn R. W., Dyer H. B.* The absorption spectra of natural and irradiated diamonds.— *Proc. Roy. Soc.*, A, 1956, **234**, N 1198.
- Clark C. D.* Optical properties of natural diamonds. Physical properties of diamond. Ch. 11. Clarendon press. Oxford, 1965.
- Clark C. D., Norris C. A.* Absorption and emission spectra associated with defect centres in diamond. *Diamond Research*, 1968.
- Clark C. D., Walker J.* Optical measurements on the GRI centre in diamond. *Diamond Research*, 1972.
- Cloizeaux A.* *Annels Mines Carburants*, 1855, **8**.
- Cloizeaux A.* *Manuel de Mineralogie*.— *Neues Jahrb. Min., Geol. Paleont.*, 1874, **541**.
- Cloizeaux A.* Über Zwillingsbildung bei Humit und Diamant.— *Neues Jahrb. Min.*, 1877.
- Cohen M.* Beschreibendes Verzeichnis einer Sammlung von Diamanter... Wien, 1822.
- Cohen E.* Über Einschlüsse in Südafrikanischen Diamanten.— *Neues Jahrb. Min.*, 1876.
- Collins R. J., Fan H. Y.* Infrared lattice absorption bands in germanium, silicon and diamond.— *Phys. Rev.*, 1954, **93**, N 4.
- Colony R. J.* An unusual quartz — diamond intergrowth.— *Amer. J. Sci.*, 5 th ser., 1923, **5**, N 29.
- Correns C. W.* Über Diamanten mit Quarzlagenlagerungen.— *Zeitschr. Krist.*, 1931, **80**.
- Cotty W. F.* Diamond as a pinpoint radiation counter.— *Nature (Lond.)* 1956, **177**, N 4519.
- Craig H.* The geochemistry of the stable carbon isotopes.— *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1953, **3**, N 2/3.
- Crookes W.* Diamonds.— *Nature (Lond.)*, 1897.
- Crookes W.* A new formation of diamond.— *Proc. Roy. Soc., London*, 1905, (A), **76**
- Crookes W.* Diamonds. Harper, London, 1909.
- Croth P.* Die Mineraliensammlung der K. W. Universität in Strassburg. Strassburg u. London, 1878.
- Crouther P. A., Dean P. J.* Phonon interactions, piezo — optical properties and the interrelationship of the N3 and N9 absorption — emission systems in diamond.— *J. Phys. Chem. Solids.*, 1967, **28**, N 7.
- Curtiss L. F., Brown B. W.* Diamond as gamma — ray counter.— *Physic. Rev.*, 1947, **72**, N 7.
- Custers J. F. H.* On the nature of the opal — like outer layer of coated diamonds.— *Amer. min.*, 1950, **35**, N 1—2.
- Custers J. F. H.* Unusual Phosphorescence of diamond.— *Physica*, 1952, **18**, N 8—9.
- Custers J. F. H.* The II-b diamond.— *Physica*, 1954, **20**, N 3.
- Custers J. F. H., Simpson A. R.* Etch trigons on diamonds.— *Nature (Lond.)*, 1954, **173**, N 4407.
- Custers J. F. H.* Large type II diamond.— *Nature (Lond.)*, 1955, **176**, N 4477.
- Custers J. F. H., Raal F. A.* Fundamental absorption edge of diamond.— *Nature (Lond.)*, 1957, **179**, N 4553.
- Custers J. F. H.* Minor elements in diamond and their effect on diamond colors.— *Gems Gemology*, 1957—1958, **9**, N 4.
- Damour A.* Nouvelles recherches sur les sables diamantifères.— *Bull. Soc. geol. France*, 2 Ser., 1856, **13**.
- Dana E. S.* The system of mineralogy of J. D. Dana, 1837—1868, 6 th ed. London, 1892.
- D'Andrada.* Les diamants du Brésil. *Rozier Obs. s. la phys.*, 1792, **40**.
- Davidson C. F.* On diamondiferous Diatremes.— *Econ. Geol.*, 1964, **7**.
- Davy H.* Some experiments on the combustion of the diamond and other carbonaceous substances.— *Phil. Trans.*, 1814, **2**.
- Dawson J. B.* The genesis of kimberlite. *Diamond Research*, 1971.
- Dean P. J., Male J. C.* Luminescence and birefringence in a semiconducting diamond.— *Brit. J. Appl. Phys.*, 1964, **15**, N 1.
- Dean P. J.* Bound excitons and donor-acceptor pairs in natural and synthetic diamond.— *Phys. Rev.*, 1965, **139**, N 2A.
- De Carlil, Jamieson J. S.* Formation of diamond by explosive graphite.— *Science*, 1960, **133**, N 3467.
- Delametherie J. C.* Sur une nouvelle forme de cristallisation du diamant.— *Rozier Obs. s. la phys.*, 1792, **40**.
- Denham P., Lightowers E. C., Dean P. J.* Ultraviolet intrinsic and extrinsic photo-

- conductivity of natural diamond.— *Phys. Rev.*, 1967, **161**, N 3.
- Denning R. M.* Directional grinding hardness in diamond.— *Amer. min.*, 1955, **40**, N 3—4.
- Denning R. M.* The grinding hardness of diamond in a principal cutting direction.— *Amer. min.*, 1957, **42**, N 5—6.
- Denning R. M., Giardini A. A., Poindexter E., Slawson C. B.* Piezobirefringence in diamond.— *Amer. min.*, 1957, **42**, N 7—8.
- Denning R. M.* Lamellar structure in a type I diamond.— *Amer. min.*, 1961, **46**, N 5—6.
- Doelter C.* *Handbuch der Mineralchemie*, 1912.
- Dresser J. A.* Preliminary report on the serpentines and associated rocks in Southern Quebec, Canada. *Dep. mines, Geol. Surv.*, 1914.
- Dumas A.* *Comptes Rendus de l'Acad. des Sci.*, 1840, **11**.
- Dumas J. B., Stas J.* Sur le véritable poids atomique du carbone.— *Ann. chimie et phys.*, 1841, **1**, ser. 3.
- Du Preez L., Raal F. A.* Nitrogen in diamond. *Diamond Reserach*, 1965.
- Du Toit A. L.* The diamondiferous and allied pipes and fissures. *Eleventh Annual Rept. Geol. Comm. Cape Good Hope*, 1906.
- Dyer H. B., Matthews I. G.* The fluorescence of diamond.— *Proc. Roy. Soc.*, 1958, **243**, N 1234.
- Dyer H. B., Raal F. A., L. Du Preez, Loubser J. H. N.* Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond.— *Phil. Mag.*, 1965, **11**, N 112.
- Ehrenberg W.* Die grösse des diamantgitters.— *Z. Krist.*, 1926, **63**.
- Ellings S. B., Terpstra P.* Prüfung einiger Kristallarten auf Piezoelektrizität.— *Z. Krist.*, 1928, **67**.
- Elliott R. I., Matthews I. G., Mitchell E. W.* The polarization of luminescence in diamond.— *Phil. Mag.*, 1958, **3**, N 28.
- Elliott R. J.* Speculation on the centres formed by nitrogen in diamond.— *Proc. Phys. Soc., London*, 1960, **76**.
- Eppler W. F.* Inclusions in diamond.— *J. Gemmology*, 1961, **8**, N 1.
- Escard J.* *Les Pierres Precieuses*. Paris, 1914.
- Evans T., Phaal C.* Dislocation loops in diamond.— *Phil. Mag.*, 1962, **7**, N 77.
- Evans T., Phaal C.* Imperfections in type I and type II diamonds.— *Proc. Roy. Soc., A*, 1962, **N 1343**, **270**.
- Evans T., James P. P.* A study of the transformation of diamond to graphite.— *Proc. Roy. Soc., A*, 1964, **277**, N 1369.
- Evans T.* Transmission electron microscopy of diamond. *Physical properties of diamond*. Ch. 4. Clarendon press. Oxford, 1965.
- Evans T., Wild R. K.* Plastic bending of diamond plates.— *Phil. Mag.* 1965, **12**, N 117.
- Faulkner E. A., Whippey P. W., Newman R. C.* Electron spin resonance in diamond coat.— *Phil. Mag.*, 1965, **12**, N 116.
- Fedorow E.* Aus dem Gebiete des Hypothesischen. Über die tetraedrische Hemiedrie des Diamanten.— *Z. Krist.*, 1899, N 31.
- Fersman A. E., Goldschmidt V.* *Der Diamant*. Heidelberg, 1911.
- Fields D. S. M.* The question of diamond in Canada.— *J. Gemology*, London, 1949, **2**.
- Fletcher L. M. A.* On a meteoric iron found in 1884 in the subdistrict of Youndeggin, Western Australia, and containing cliftonite, a cubic form of graphitic Carbon.— *Min. Mag.*, 1887, **7**.
- Foote A. E.* New locality for meteoric iron with a preliminary notice of the discovery of diamonds in the iron.— *Amer. J. Sci.*, 1891, **42**, N 251.
- Frank F. C.* On the x-ray diffraction spikes of diamond.— *Proc. Roy. Soc., A*, 1956, **237**.
- Frank F. C., Puttick C. K., Wilks E. M.* Etch pits and trigons on diamond.— *Phil. Mag.*, 1958, **3**, N 35.
- Frank F. C., Puttick K. E.* Etch pits and trigons on diamonds.— *Phil. Mag.*, 1958, **3**, N 35.
- Frank F. C., Lang A. R.* Observation by xray diffraction on dislocations in a diamond.— *Phil. Mag.*, 1959, **4**, N 39.
- Frank F. C., Lang A. R., Wills H. H.* X-ray topography of diamond. *Properties of diamond*. Ch. 3. Clarendon press. Oxford, 1965.
- Friedel G.* *Comptes Rendus de l'Acad. Sci.*, 1923, **177**.
- Friedel G.* Observations sur la symetrie et sur les formes du diamant. *Livre Jubilaire Soc. Geol. Belg.*, 1924.
- Friedel G.* Sur la birefringence du diamant.— *Bull. Soc. Franc. Min.*, 1924, **47**.
- Friedel G.* Contribution à l'étude du diamant.— *Ref. Z. Krist.*, 1932.
- Friedel G., Ribaud G.* Sur une transformation du diamant a haute temperature.— *Bull. Soc. Franc. Min.*, 1924, **47**.
- Frondel C., Marvin U. B.* Lonsdaleite a hexagonal polymorph of diamond.— *Nature (Lond.)*, 1967, **214**, N 5088.
- Gane N.* Micro-deformation and strength of diamond. *Diamond Research*, 1971.
- Giardini A. A., Tydings J. E.* Diamond synthesis: observations on the mechanism of formation.— *Amer. min.*, 1962, **47**, N 11—12.
- Gilman J. J.* Structure and polygonization of bent zinc monocrystals.— *Acta Met.*, 1955, **3**, N 3.
- Goldschmidt V., Wright F. E.* Über Losungskörper und Lösungsgeschwindigkeiten von calcit.— *Neues Jahrb. Min. Geol., Pal.*, 1904, **18**.
- Grantham D. R.* The diamond deposits of Panna, Central India.— *Industr. Diamond Rev.*, 1964, **24**, N 279.

- Grenville-Wells H. J.* The graphitization of diamond and the nature of cliftonite.— *Min. Mag.*, 1952, 29, N 216.
- Gubelin E.* Die diagnostische Bedeutung der Einschlüsse in Edelsteinen.— *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 1948, 28, Hf. 1.
- Gubelin S. J.* Inclusions as a means of gemstone identification. Los Angeles, 1953.
- Gubelin E.* Einschlüsse in Diamanten. Gold and Silber, 1957, N 11. Ref.— *Industr. Diamond Rev.*, 1958, 18, N 206.
- Gunn Ch. B.* A descriptive catalog of the drift diamonds of the Great Lakes Region, North America.— *Gems Gemology*, 1968, 11, N 10—11.
- Haidinger W., Partsch C.* *Ann. Phys. Lpz.* 1846, 67.
- Halperin A.* The formation of trigons on diamonds.— *Proc. Phys. Soc., Sect. B*, 1954, 67, N 415.
- Halperin A., Nahum J.* Optical and electrical properties of semiconducting diamonds.— *Phys. Chem. Solids*, 1961, 18, N 4.
- Hanneman R. E., Strong H. M., Bundy F. P.* Hexagonal diamonds in meteorites. *Science*, 1967, 155, N 3765.
- Harkins W. D.* *Chem. Phys.*, 1942, 10, № 5.
- Harris J. W.* The recognition of diamond inclusions.— Pt. 1. Syngenetic mineral inclusions.— *Industr. Diamond Rev.*, 1968, 28, N 334.
- Harris J. W.* The recognition of diamond inclusions.— Pt. 2. Epigenetic mineral inclusions.— *Industr. Diamond Rev.*, 1968, 28, N 334.
- Haüy R. J.* *Traité de mineralogie*. Paris, 1801, 3.
- Haüy R. J.* *Lehrbuch der Mineralogie*. Paris u. Leipzig, 1806, 3.
- Haüy R. J.* *Traité des caractères physiques des pierres précieuses pour servir à leur détermination lorsqu'elles ont été taillées*. Paris, 1817.
- Haüy R. J.* *Traité de minéralogie*. 2-me ed. Paris, 1822, 4.
- Henriques R.* The thermal expansion of inclusions in diamond. *Diamond Research*, 1965, London.— *Industr. Inform. Bur.*, 1965.
- Herman F.* Electronic structure of the diamond crystal.— *Phys. Rev.*, 88, N 5.
- Herman F.* Calculation of the energy band structures of the diamond and germanium crystals by the method of orthogonalized plane waves.— *Phys. Rev.*, 1954, 93, N 6.
- Heymann D., Lipschutz M. E., Nielson B., Anders E.* Canyon Diablo meteorite: metallographic and mass spectrometric study of 56 fragments.— *J. Geophys. Res.*, 1966, 71, N 2.
- Hintze C.* *Handbuch der Mineralogie*. Leipzig, 1904.
- Hirschwald J.* Über Wachstum und Zwillingsbildung am Diamant.— *Z. Krist.*, 1877, N 1.
- Hoerni J. A., Wooster W. A.* X-ray anomalous reflections from diamond.— *Acta Cryst.*, 1955, 8.
- Howes V. R., Tolansky S.* Pressure crack-figures on diamond faces.— *Proc. Roy. Soc., A*, 1955, 230, N 1182.
- Howes V. R.* Ring cracks on diamond surfaces. *Phys. properties of diamond*. Ch. 5. Clarendon press. Oxford, 1965.
- Huntington O. W.* The Smithville meteoric iron.— *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, 1894, 29.
- Hussak E.* Über die Diamantlager im Westen des Staates Minas Geraes und der angrenzenden Staaten Sao Paulo und Goyaz, Brasilien.— *Z. prakt. Geol.*, 1906, 14.
- Kaiser E.* Über Diamanten aus Deutsch—Südafrika. *Centralbl. für Min.*, 1909.
- Kaiser W., Bond W. L.* Nitrogen — a major impurity in common type I diamond.— *Phys. Rev.*, 1959, 115.
- Kamija Y., Lang A. R.* On the structure of coated diamonds.— *Phil. Mag.*, 1965, 11, N 110.
- Kellner H. A.* The electronic band structure of diamond.— *Acta Physica Austriaca*, 1964, 18, N 11.
- Kemney P. J., Mitchell E. W.* Current problems in diamond physics.— *Proc. Int. Conf. Semiconductor Physics (Prague)*, 1960, ses. R, pt. II.
- Kennedy G. C., Nordlie B. E.* The genesis of diamond deposits.— *Econ. Geol.*, 1968, 63, N 5.
- Kerr P. F., Grat D. L., Bull S. H.* Carbonade from Venezuela.— *Amer. Min.*, 1948, 33, N 3—4.
- Kokscharow N.* *Materialien zur Mineralogie Russlands*. SPb., 1866.
- Kourimsky J., Kutil J.* *Prispevek k luminescenci diamanta*.— *Sb. Narod. Mas.*, 1959, 15, № 5.
- Krautz E., Zollfrank Y.* Mikroskopische und oszillographische Untersuchungen der Elektrolumineszenz isolierend der Diamanten.— *Optik*, 1957, 4, Hf. 10.
- Krishnan R. S.* The four elastic constants of diamond.— *Nature (Lond.)*, 1958, 182, N 4634.
- Krishnan R. S., Chandrosekharan V., Rajogopal E. S.* Elastic behaviour of diamond.— *Proc. Nat. Inst. Sci. India*, 1960, Pt. A, 26, N 3.
- Ksanda C. J., Henderson E. P.* Identification of diamond in the Canyon Diablo iron.— *Amer. Min.*, 1939, 24, N 11.
- Kunz G. F., Wahington H. S.* Note on the forms of Arkansas diamond. *Amer.— J. Sci.*, 1907, 24.
- Kushiro I., Ken-ichiro-Aoki.* Origin of some eclogite inclusions in kimberlite.— *Amer. Min.*, 1968, 53, N 7—8.
- Lang A. R.* Diamond accumulation in the upper mantle.— *Nature (Lond.)*, 1970, 276, N 5243.
- Lang A. R.* A proposed structure for nitrogen impurity platelets in diamond.— *Proc. Phys. Soc.*, 1964, 84, N 6.
- Lang A. R.* Dislocation in diamond and the origin of trigons.— *Proc. Roy. Soc.*, 1964, 278, N 1373.

- Lang A. R.* Causes of birefringence in diamond.— *Nature* (Lond.), 1967, **213**, N 5073.
- Lavoisier A.* Premier mémoire sur la destruction du diamant par le feu.— *Mém. Ac. Paris*, 1772, **2**.
- Lawan B., Kamija Y., Lang A. R.* An x-ray topographic study of planar growth defects in a natural diamond.— *Phil. Mag.*, 1965, **12**, N 115.
- Lax M., Burstein E.* Infra-red lattice absorption in ionic and homopolar crystals.— *Phys. Rev.*, 1955, **97**, N 1.
- Leite C. R.* Mineralogy and crystallography of diamond from Triangulo Mineiro, Brazil. (Thesis, University Sao Paulo, S. P. Brazil, 1969).— *Ref. Industr. Diamond Rev.*, 1970, **30**, N 356.
- Levy A.* Description d'une collection de minéraux formée par M. H. Heuland et appartenant à M. C. H. Turner, Londres, 1837, **3**.
- Lewis H. C.* The matrix of the diamond.— *Chem. News.*, 1877, **56**.
- Lewis C.* Papers and notes on the genesis and matrix of the diamond. London, 1897.
- Liddicoat R. T.* General electric's announcement regarding gem-quality synthetic diamonds. *Flash Bulletin for: Gem and Gemology, Subscribers*, 1970.
- Lightowers E. C.* Determination of submicrogram quantities of aluminum in natural diamonds by neutron activation analysis.— *Analyt. Chem.*, 1962, **34**, N 11.
- Lightowers E. C., Dean P. J.* Measurement of nitrogen concentrations in diamond by photon activation analysis and optical absorption. *Diamond Reserach*, 1964.
- Lightowers E. C., Dean P. J.* An Efficient method for selecting type II intermediate — type diamonds.— *Industr. Diamond Rev.*, 1965, **25**, N 293.
- Lightowers E. C., Collins A. T., Deahom P., Walsh P. S.* Productivity and thermoluminescence measurements on natural and synthetic diamond. *Diamond Research*, 1968.
- Lindley W.* Waghstumserscheinungen am Diamant.— *Fortschr. Miner. Krist., Petr.*, Berlin, 1937, **21**.
- Lipschutz M. E., Anders E.* On the mechanism of diamond formation.— *Science*, 1961, **134**, N 3496.
- Lipschutz M. E.* Diamonds in the Dyalpur meteorite.— *Science*, 1962, **138**, N 3546.
- Lipschutz M. E., Anders E.* Origin of diamond in irren meteorites.— *Geoch. Cosmochim. Acta*, 1961, **24**, N 1/2.
- Lipschutz M. E.* Origin of diamonds in the Ureilites.— *Science*, 1964, **143**, N 3613.
- Lipschutz M. E.* Search for diamonds in the chondrite Ghubara.— *Nature* (Lond.), 1965, **206**, N 4989.
- Logie H. J., Urlan R. R.* A surface electro-luminescence effect in diamonds.— *Nature*, 1957, **180**, N 4597.
- Loladze T. N.* Measurement of the hardness of diamond at high temperatures.— *Amer. Ceram. Soc. Abst.*, 1968, **51**, N 10.
- Lonsdale K.* Evidence of the anisotropy of the carbon atom.— *Phil. Mag.*, 1928, ser. 7, **7**, N 36.
- Lonsdale K., Smith H.* Diffuse x-ray diffraction from the two types of diamond.— *Nature*, 1941, **148**, N 3743; *Proc. Roy. Soc.*, A, 1941, **179**.
- Lonsdale K.* Extra reflexions from the two types of diamond.— *Proc. Roy. Soc.*, A, 1942, **179**, N 978.
- Lonsdale K.* Divergent beam x-ray photography of crystals.— *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, Ser. A, 1947, **240**.
- Lonsdale K., Milledge H. J., Nave E.* X-ray studies of synthetic diamonds.— *Min. mag.*, 1959, **32**.
- Lonsdale K., Milledge H. J.* X-ray diffraction studies on diamond and some related materials. *Phys. properties of diamond*. Ch. 2. Clarendon press. Oxford, 1965.
- Loubser J. H. N., L. du Preez.* New lines in the electron spin resonance spectrum of substitutional nitrogen donors in diamond.— *Brit. J. Appl. Phys.*, 1965, **16**, N 4.
- Lovering J. F., Morgan J. W.* Uranium and thorium abundances in possible upper mantle materials.— *Nature*, 1963, **108**.
- Lovering J. F.* The eclogite-bearing basic igneous pipe at Ruby Hill near Bingara, New South Wales.— *J. Roy. Soc. NSW*, 1964.
- Luzi W.* Über künstliche Corrosionsfiguren am Diamanten.— *Berichte Chem. Ges.*, 1892, **25**.
- Mallard A.* Sur le fer natif de Canyon Diabolo.— *C. R. Ac. Sci. Paris*, 1892, **114**.
- Mani A.* The fluorescence and absorption spectra of diamond in the visible region.— *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1944. A 19.
- Martin K.* Notiz über Diamanten.— *Z. Geol. Ges.*, 1878, **30**.
- Mathur S. M.* Geology of the Panna Diamond deposits.— *Rec. Geol. Surv. India*, 1963, **87**.
- Mattheus I. G.* The fluorescence of diamond excited by x-rays. *Proc. Phys. Soc.*, 1958, **72**, N 468.
- McScimin H. J., Bond W. L.* Elastic moduli of diamond.— *Phys. Rev.*, 1957, **105**, N 1.
- Merh (Sukumar).* Further study of the Majgawan diamond mine, Panna State, Central India.— *Quart. J. Geol. Mining Metall. Soc. India*, 1952, **24**.
- Meyer H. O. A., Milledge H. J., Nave E.* Natural irradiation damage in Ivory Coast diamonds.— *Nature* (Lond.), 1965, **206**, N 4982.
- Meyer H. O. A.* Chrome pyrope: An inclusion in natural diamond.— *Science*, 1968, **160**.
- Meyer H. O. A., Boyd F. R.* Mineral inclusions in diamonds.— *Carneg. Inst. Year Book*, 1969, **67**.

- Meyer H. O. A., Boyd F. R.* Inclusions in diamonds. Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab. Carneg. Inst. 1968—1969, Washington, D. C., 1970.
- Milledge H. J.* Coesite as an inclusion in G. E. C. synthetic diamonds.— *Nature*, 1961, 190, N 4782.
- Milledge H. J., Meyer H. O. A.* Nitrogen-14 in natural diamond.— *Nature (Lond.)*, 1962, 195, N 4837.
- Miller W. H.* An elementary introduction to mineralogy. London, 1852.
- Miller T. G.* Diamond as a neutron scintillation counter.— *Nuclear Instrum. Methods*, 1966, 43, N 2.
- Miles E. R.* South America and the world diamond market.— *Gems Gemology*, 1967—1968, 11, N 8.
- Mitchell G. W. S.* The Physica of diamond.— *Contemporary physica*, 1961, 2, N 3.
- Mitchell R. S., Giardini A. A.* Oriented olive inclusions in diamond.— *Amer. Min.*, 1953, 38, N 1—2.
- Mitchell E. W. J.* Optical properties of diamond. Diamond Research. 1964.
- Mohs F.* Grundriss der Mineralogie. Dresden, 1824.
- Mykolajewycz R., Kalnajs J., Smakula A.* High-precision density determination of natural diamonds.— *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, N 6.
- Nahum J., Halperin A.* Thermoluminescence and the relation between thermal and optical activation energies in diamond.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, 24, N 7.
- Naumann C. F.* Lehrbuch der Mineralogie. Berlin, 1828.
- Naumann C. F.* Lehrbuch der reinen und angewandten Kristallographie. Leipzig, 1830.
- Nayar P. G. N.* The lattice and electronic spectrum of diamond.— *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A15, 1942, N 5.
- Neuhaus A.* Zur symmetrie und zwillingsbildung des Diamanten. Instituto de investigaciones geologicas «Lucas Mallada» C. S. I. C. (España), 1960, Fasc. VII.
- Newton J.* Opticks: or a treatise on the reflexions, refractions, inflexions and colours of light. London, 1704.
- Omar M., Kenawi M.* The etching of diamonds by low pressure oxygen.— *Phil. Mag.*, 1957, 2, N 19.
- Orem T. H.* Influence of crystallographic orientation on the corrosion rate of aluminum in acids and alkalis.— *J. Research Natl. Bur-Stand*, 1957, 58, N 3.
- Owen J.* Paramagnetic resonance in diamond. Physical properties of diamond. Ch. 10. Clarendon press. Oxford, 1965.
- Padeya D. C., Tolansky S.* Micro-disk patterns on diamond dodecahedra.— *Proc. Phys. Soc.*, 1961, 78.
- Parrot J.* Notice sur les diamants de l'Oural.— *Mem. Acad. Petersb.* 1838, 3, N 1.
- Patel A. R., Ramanathan S.* Etch pits on diamond surfaces.— *Phil. Mag.*, 1962, 7, N 80.
- Patel A. R., Ramanathan S.* Triangular pyramids on the octahedral faces of synthetic diamonds.— *Physica*, 1963, 29, N 8.
- Patel A. R., Goswami K. N., Desai C. C.* Trigon patterns on etched calcium fluoride cleavages.— *Phil. Mag.*, 1964, 10, 931.
- Patel A. R., Agarwal M. K.* Microstructures on Panna diamond surfaces.— *Amer. Min.*, 1965, 50, N 1—2.
- Patel A. R., Agarwal M. K.* Micro-disk patterns on (110) and (111) faces of diamond.— *Industr. Diamond Rev.*, 1966, 26, N 304.
- Patel A. R., Agarwal M. K.* Unusual microstructures on some South African natural diamonds.— *Industr. Diamond Rev.*, 1966, 26, N 307.
- Patel A. R., Agarwal M. K.* Studies on etch rates of different faces of natural diamonds.— *Industr. Diamond Rev.*, 1966, 26, N 309.
- Patel A. R., Agarwal M. K., Desai C. C.* Trigons on octahedral cleavages of diamond.— *Industr. Diamond Rev.*, 1966, 26, N 340.
- Patel A. R., Agarwal M. K.* Slip and screw dislocations in diamond.— *Industr. Diamond Rev.*, 1967, 27, N 325.
- Patel A. R., Patel S. M.* Etching of (100) faces of natural diamond.— *Industr. Diamond Rev.*, 1968, 28, N 386.
- Patel A. R., Patel S. M.* A new method of etching diamond.— *J. Appl. Cryst.*, 1969, 2, N 4.
- Peter F. Z.* *Phys.*, 1923, 15, p. 258.
- Petzold A.* Beiträge zur Naturgeschichte des Diamanten. Dresden.— Leipzig, 1842.
- Phaal C.* Plastic deformation of diamond.— *Phil. Mag.*, 1964, 10, N 107.
- Phaal C.* Surface studies of diamond.— *Industr. Diamond Rev.*, 1965, 25, N 300; 1965, 25, N 301.
- Physical properties of diamond. Edited by R. Berman. Clarendon press. Oxford, 1965.
- Polinard E.* Les diamants translucides et opagues des gisements de la Bushimae.— *Publ. relatives Congo Belge*, 1929, 52, livre 1.
- Polinard E.* Les diamants transparents des gisements de la Bushimae.— *Publ. relatives Congo Belge*, 1930, 53, livre 1.
- Polinard E.* Les diamants agglomérations de cristaux et les diamants a cristallisation confuse des gisements de la Bushimae.— *Publ. relatives Congo Belge*, 1931, 54, livre 1.
- Polinard E. R.* Diamond resources of British Guiana.— *British Guiana Geol. Survey Bull.*, 1957, N 28.
- Presl J. S.* Nerostopis cili Mineralogia. Praha, 1837.
- Prince E., Wooster W. A.* Determination of elastic constants of crystals from diffuse reflections of x-rays. III.— *Diamond. Acta Cryst.*, 1953, 6.

- Prior J. R., Champion F. C. Electroluminescence in diamonds.— Proc. Phys. Soc., 1962, 80, N 516.
- Raal F. A. A spectrographic study of the minor element content of diamond.— Amer. Min., 1957, 42, N 5—6.
- Raal F. A. A new absorption band in diamond and its likely cause.— Proc. Phys. Soc., 1958, 71, N 461.
- Raal F. A. A scientific study of the Hope Diamond.— Industr. Diamond Rev., 1965, 25, N 295.
- Raal F. A. A study of some gold mine diamonds. Amer. Min., 1969, 54, N 1—2.
- Ramachandran G. N. On the nature and origin of the lamination, observed in diamond.— Proc. Ind. Acad. Sci., 1946, A24, N 7.
- Ramachandran G. N. Thermo-optic behaviour of Solids. I.— Diamond. Proc. Ind. Acad. Sci., 1947, A25, N 3.
- Ramachandran G. N. Proc. Ind. Acad. Sci., 1950, sec. A32, 171.
- Raman C. V., Nilakantan P. Reflection of x-ray with change of frequency.— Proc. Ind. Acad. Sci., 1940, 11.
- Raman C. V. The crystal symmetry and structure of diamond.— Proc. Ind. Acad. Sci., 1944, A, 19.
- Raman C. V., Rendal G. R. Birefringence patterns in diamond. Proc. Ind. Acad. Sci., 1944, A, 19, N 5.
- Raman C. V. The nature and origin of the luminescence of diamond.— Proc. Ind. Acad. Sci., 1944, A, 19.
- Raman C. V. Allotropic modifications of diamond.— Nature, 1945, 156, N 3449.
- Raman C. V. The tetrahedral carbon atom and the structure of diamond.— Proc. Ind. Acad. Sci., 1957, A, 46, N 6.
- Raman C. V. The diamond: its structure and properties.— Proc. Ind. Acad. Sci., 1968, A, 67, N 5.
- Ramanathan K. G. Variations in the absorption of infra-red radiation by diamond.— Proc. Ind. Acad. Sci., 1946, A, 24, N 1.
- Ramaseshan S. The cleavage properties of diamond.— Proc. Ind. Acad. Sci., 1946, A, 24, N 1.
- Rendal G. R. Geometric patterns of fluorescence in diamond. Second Symposium on the structure and properties of diamond.— Proc. Ind. Acad. Sci., 1946, A, 24.
- Renninger M. Unweganregung eine bisher unbeachtet Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen.— Z. Phys., 1937, 106.
- Riley D. P. Lattice constant of diamond and the C—C single bond.— Nature, 1944, 153.
- Ringwood A. E. The Novo Urei meteorite.— Geoch. Cosmoch. Acta, 1960, 20, N 1.
- Rivot L. Analyse d'un diamant en masse amorphe et compacte provenant du Brésil.— Ann. d. mines, 1848 (4), 14.
- Robertson R., Fox J. J., Martin A. E. Two types of diamonds.— Phil. Trans. Roy. Soc., 1934, A, 232, N 719.
- Rocco G. G., Garzon O. L., Cali J. P. Non-destructive determination of nitrogen in diamond by photoactivation.— Int. J. Appl. Radiation and Isotop, 1966, 17, N 8.
- Romé de l'Isle. Cristallographie ou description des formes propres à tous les corps du règne minéral. Paris, 1783.
- Romé de l'Isle. Des caractères extérieurs des minéraux... avec un aperçu des différents systèmes Lithologiques qui ont paru depuis Bromel jusqu'à présent. Paris, 1784.
- Rose G. Mineralogisch — geognostische Reisen nach dem Ural, d. Altei und d. Kaspi-schen Meere. 1837, 1.
- Rose G. Über Diamantwillinge. Berichte über Verh. Ak. Berlin, 1853.
- Rose G. Über Diamanten des Mineralogischen Museums. Monatsber. Ak. Berlin, 1856.
- Rose G. Neue Diamanten des Berliner Mineralogischen Museums. Z. Geol. Ges., 1857, 9.
- Rose G. Verhalten der Graphits und Diamants bei Erhitzung. Monatsber. Kgl. Akad. Wiss. Berlin, 1872.
- Rose G., Sadebeck A. Über die Kristallisation des Diamanten. Abhandl. d. Königl. Akad. Wiss. Berlin, 1876—1877.
- Ruzicka P. Genese diamantu.— Casop. min. geol., 1962, Roc. 7, N 3.
- Ruzicka P. Pravdepodobne geologicke predpoklady geneze diamantu.— Geologicky pruzkum, 1965, 7.
- Ruzicka P. Diamonds, volcanology and the earth's mantle.— Casop. min. geol., 1970, Roc. 14, N 1.
- Sabri E., Leroy A. E. Crystalline forme of carbon: a possible Hexagonal polymorph of diamond.— Nature, 1962, 195, N 4843.
- Sadebeck A. Angewandte Kristallographie. (Ausbildung der Kristalle, Zwillingbildung, Kristalltektonik). Berlin, 1876.
- Sadebeck A. Über geneigflächige Hemièdrie.— Z. Geol. Ges., 1878, 30.
- Saravia L. R., Brust D. Bund structure and interband optical absorption in diamond.— Phys. Rev., 1968, 170, ser. 2.
- Scacchi A. Sulla poliedria della facce dei cristalli.— Mem. Ac. Torino, 1862, 21.
- Schlössin H. H. Cutting action, wear and fracture of diamond.— Diamond Research, 1969.
- Schmidt E. D. D., Kirk J. L., Vedam K. Variation of the refractive index of diamond with hydrostatic pressure to 7 kilobars.— Amer. Min., 1968, 53, N 7—8.
- Schrauf A. Bestimmung der optischen Constanten krystallisirter Körper.— Sitzber. Wiener Akad., 1860, 41, N 19.
- Schwarz E. H. L. Causal geology. London, 1910.
- Seal M., Menter J. W. Crystallographic slip in diamond.— Phil. Mag., 1953, 44, N 359.
- Seal M. Graphitisation and plastic deforma-

- tion of diamond.— *Nature* (Lond.), 1958, 182, N 4645.
- Seal M.* The surface structure of diamond.— *Philips Serv. Sci. Ind.*, 1963, 10, N 6.
- Seal M.* Structure in diamonds as revealed by etching.— *Amer. Min.*, 1965, 50, N 1—2.
- Seal M.* Inclusions, birefringence and structure in diamond.— *Nature*, 1966, 212, N 5069/5070.
- Seal M.* Nature of diamond coat.— *Phil. Mag.*, 1966, 13, N 123.
- Seal M.* Diamond — as a crystal and as an industrial material.— *Industr. Diamond Rev.*, 1968, 28, N 328.
- Seal M.* Monochromatic ultraviolet microscopy of diamonds.— *Diamond Research*, 1969.
- Seal M.* The use of diamond as a heat sink for solid state microwave devices.— *Diamond Research*, 1970.
- Seal M.* Some observations on inclusions and localized type II structures in diamond. Diamond conference, Oxford, 1970.
- Sen S. N., Bishui B. M.* On the fluorescence in diamond excited by x-rays.— *Ind. J. Phys.*, 1956, 30, N 12.
- Shah G. J., Lang A. R.* An unusual distribution of precipitates in a diamond.— *Min. Mag.*, 1963, 33, N 262.
- Sharp W. E.* Pyrrhotite: a common inclusion in South African diamonds.— *Nature*, 1966, 211, N 5047.
- Shimazu Y. J.* *Earth. Sci. Nagoya Univ.*, 1958, 6.
- Sinkankas J.* *Gemstones of North America.* Toronto, N. Y., London, 1961.
- Sirkar S. C., Sen S. N.* On the nature of extra reflections in the Laue photographs of some diamonds of known relative fluorescence efficiencies.— *Ind. J. Phys.*, 1956, 39, N 1.
- Shinner B. J.* The thermal expansions of thoria, periclase and diamond.— *Amer. Min.*, 1957, 42, N 1—2.
- Slawson C. B., Denning R. M.* Stress and double refraction in diamond.— *Amer. Min.*, 1955, 40, N 11—12.
- Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles S. L., Lacher C. J.* Electron — spin resonance of nitrogen donors in diamond.— *Phys. Rev.*, 1959, 115, N 6.
- Smith W. V., Gelles I. L., Sorokin P. P.* Electron spin resonance of acceptor states in diamond.— *Phys. Rev., Letters* 2, 1959, N 2.
- Smith M. J. A.* Contributions to the ESR line width of the nitrogen centre in type I^B diamond.— *Ind. Diamond Research*, 1967, 27, N 319.
- Spencer L. J.* An inclusions of magnetite in diamond.— *Min. Mag.*, 1924, N 107.
- Steinert H.* Meteorite diamonds produced by shock waves. Meteorit diamanten entstanden durch Stosswellenschock. *Goldschmidte Zeitung*, 1968, 66, N 10.
- Stephen M. J.* The infra-red spectrum of diamond.— *Proc. Phys. Soc.*, 1958, A, 71, N 459.
- Straumanis M. E., Ahu E. Z.* Precision determination of lattice parameter, coefficient of thermal expansion and atomic weight of carbon in diamond.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73.
- Stutzer O.* *Die Lagerstätten des Diamanten.* Berlin, 1935.
- Sutherland G. B. B., Willis H. A.* Some new peculiarities in the infra-red spectrum of diamond.— *Trans. Farad. Soc.*, 1945, 41, pt 4—5.
- Sutherland G. B., Blackwell D. E., Simeral W. G.* The problems of the two types of diamond.— *Nature*, 1954, N 4437.
- Sutton J. R.* Inclusions in diamond from South Africa.— *Min. Mag.*, 1921, N 9.
- Sutton J. R.* *Diamond.* London, 1928.
- Swinton A. A.* A further note on the conversion of diamond into coke in high vacuum by cathode rays.— *Proc. Roy. Soc. London*, 1909, A, 82.
- Tabor D.* The influence of temperature on the mechanical properties of hard crystals.— *Diamond Research*, 1965.
- Takagi M., Lang A. R.* X-ray Bragg reflexion, spike reflexion and ultra-violet absorption topography of diamonds.— *Proc. Roy. Soc.*, 1964, A, 281, N 1386.
- Tennant S.* On the nature of the diamond. *Phil. Trans.*, 1797.
- Tolansky S., Wilcock W. L.* Interference studies of diamond faces.— *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A, 191, N 1025.
- Tolansky S., Omar M.* Observations on slip found in a diamond.— *Phil. Mag.*, 1953, 44, N 352.
- Tolansky S.* The microstructures of diamond surfaces. N. A. G. Press, London, 1955.
- Tolansky S., Howes V. R.* Induction of ring cracks on diamond surfaces.— *Proc. Phys. Soc.*, 1957, B, 70, N 449.
- Tolansky S., Halperin A., Emará S. H.* On the occurrence of slip in diamond. *Phil. Mag.*, 1958, 3, N 31.
- Tolansky S.* Diamond dodecahedron: some new observations.— *Industr. Diamond Rev.*, 1959, 19, N 218.
- Tolansky S.* Optical studies on diamond. *Phys. Properties of diamond.* Ch. 5. Clarendon press, Oxford, 1965.
- Tolansky S.* Birefringence of diamond.— *Nature*, 1966, 211, N 5045.
- Tolansky S.* Graphitized natural diamond. *Diamond Research*, 1968.
- Tolansky S., Rawle-Cope M.* Abundance of type II diamond amongst natural microdiamonds.— *Diamond Research*, 1969.
- Trueb L. F.* More about explosion synthesized diamonds.— *Lapidary J.*, 1968, 22, N 5.
- Trueb L. F., Butterman W. C.* Carbonado: a microstructural study.— *Amer. Min.*, 1969, 54, N 3—4.
- Tu Y. C.* A precision comparison of calculated and observed grating constants of crystals.— *Phil. Rev.*, 1932, 40.

- Urey H. C.* Diamonds, meteorites and the origin of the solar system.— *Astrophys. J.*, 1956, **124**, N 3.
- Urey H. C., Aldo Mele, Toshiko Mayeda.* Diamonds in stone meteorites.— *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1957, **13**, N 1.
- Van der Veen A. L.* Physisch- en kristallografisch onderzoek naar de symmetrie van diamant. Leiden, 1911.
- Van der Veen A. L.* Die symmetrie des Diamanten.— *Z., f. Krist., Miner., Leipzig*, 1913, **15**, Hf. 4.
- Vierthaler A. A.* Wisconsin diamonds.— *Gems Gemology*, 1961, **10**, N 7.
- Wagner P. A.* Die Diamantführenden Gesteine Südafrikas, ihre Abbau und ihre Aufbereitung. Berlin, 1909.
- Wagner P. A.* The diamond fields of Southern Africa. Johannesburg, 1914; 1917.
- Walter B.* Jahrbuch Hamb. Wiss. Anst., 1890, 8.
- Watson K. D.* Kimberlite at Bachelor lake Quebec.— *Amer. Min.*, 1955, **40**, N 7—8.
- Weinschenk E.* Über einige Bestandtheile des Meteoreisens von Magura (Arva, Ungarn).— *Ann. naturh. (Mus.)*, Hofmus., Wien, 1889, 4.
- Weiss A.* Die Kristallisations — Gesetze seit Ch. 5. Weiss, insbesondere die Lehre von den Hemiedrien erläutert am Diamant. N. Jahrb. Miner., 1880, 2.
- Wentorf Jr. R. H., Bovenkerk H. P.* On the origin of natural diamonds.— *Astrophys. J.*, 1961, **134**, N 3.
- Wentorf Jr. R. H., Bovenkerk H. P.* Preparation of semiconducting diamonds.— *J., Chem. Phys.*, 1962, **36**, N 8.
- Wickman F. E.* The cycle of carbon and the stable carbon isotopes.— *Geoch. Cosmoch. Acta*; 1956, **9**, N 3.
- Wight D. R., Dean P. J.* Extrinsic recombination radiation from natural diamond: exciton luminescence associated with the N 9 center.— *Phys. Rev.*, 1967, **154**, N 3.
- Wijk F. Van, Van Dijk J.* Investigation of Pure Iron and soft steel with the Electron Microscope.— *Acta Met.*, 1956, 4.
- Wilks E. M., Wilks J.* The hardness properties of cube faces of diamond.— *Phil. Mag.*, 1954, ser. 7, **45**.
- Wilks E. M.* The cleavage surfaces of type I and II diamonds.— *Phil. Mag.*, 1958, **3**, N 34.
- Wilks E. M., Wilks J.* The resistance of diamond to abrasion.— *Phil. Mag.*, 1959, **4**, N 38.
- Wilks E. M.* Steep-sided trigons on diamonds.— *Phil. Mag.*, 1961, **6**, N 69.
- Wilks E. M., Wilks J.* Experiments on the grinding and polishing of diamond. Pt. 2. The mechanics of abrasion.— *Industr. Diamond Rev.*, 1966, **26**, N 304.
- Wilks E. M.* The structure of diamond as revealed by polishing.— *Diamond Research*, 1969.
- Williamson E. D.* Change of the physical properties of materials with pressure.— *J. Franklin Inst.* 1922, **193**, N 4.
- Williams A. F.* The Genesis of the Diamond. London, 1932.
- Winchell H.* Observations on orientation and hardness variations.— *Amer. Min.*, 1946, **34**, N 3—4.
- Winchell A. N.* Elements of mineralogy. N. Y., 1950.
- Wooster W. A.* An investigation into the piezo-electric effect of diamond.— *Min. Mag.*, 1929, **22**, N 124.
- Wright A. C. J.* The thermal expansion of diamond.— *Diamond Research*, 1965.
- Wülfing E. A.* Tschermaks Min. Mit., 1896, 15.
- Yyer L. A. N.* Indian precious stones.— *Bull. Geol. Surv. Indya, Ser. A*, 1961, N 18.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Предисловие	3
Глава	I. Разновидности кристаллов и поликристаллических образований алмаза	5
Глава	II. Структура алмаза	24
Глава	III. Химический состав алмазов	32
	Изотопный состав углерода в кристаллах и поликристаллических образований алмаза	32
	Элементы-примеси в алмазах	35
Глава	IV. Дефекты в структуре и внутреннее строение кристаллов алмаза	49
	Дефектные центры, создаваемые примесями и вакансиями	49
	Дислокационные дефекты роста	55
	Дефекты, обусловленные явлениями, развивающимися в твердой фазе после кристаллизации алмазов	56
	Внутреннее строение — текстура кристаллов алмаза	58
Глава	V. Морфология кристаллов алмаза	61
	История исследования кристаллов алмаза и состояние вопроса о влиянии на их морфологию процессов растворения, регенерации и коррозии	61
	Формы роста различных разновидностей кристаллов алмаза	67
	Изменение плоскогранных форм роста в процессе растворения	75
	Каналы и сколообразные дефекты, образующиеся в процессе растворения	100
	Изменение форм роста и растворения в процессе коррозии	102
Глава	VI. Свойства алмазов	109
	Оптические свойства кристаллов алмаза	109
	Механические свойства алмазов	139
	Электронные свойства алмазов	149
	Термические свойства алмазов	151
	Химические свойства алмазов	152
Глава	VII. Нахождение алмазов в природе	155
	Нахождение алмазов в метеоритах и импактитах	155
	Нахождение алмазов в земных магматических породах	158
	Нахождение алмазов в россыпях	164
Глава	VIII. Парагенезис алмаза (сингенетические и эпигенетические включения в кристаллах алмаза)	168
Глава	IX. Диаграмма фазового состояния углерода и синтез алмаза	185
Глава	X. Генезис алмазов в земных магматических породах (гипотезы о происхождении алмазов)	191
	Литература	206

Юрий Леонидович Орлов

МИНЕРАЛОГИЯ АЛМАЗА

Утверждено к печати
Минералогическим музеем
им. А. Е. Ферсмана

Редактор издательства М. И. Азизян
Художественный редактор С. А. Литвак
Художник А. Д. Смеляков
Технический редактор В. Д. Прилепская

Сдано в набор 6/III-1973 г.
Подписано к печати 22/VIII-1973 г.
Формат 70×100¹/₁₆ Бумага № 1
Усл. печ. л. 18,06 Уч.-изд. л. 19,6.
Тираж 2100 экз. Т-13345. Тип. зак. 2039

Цена 1 р. 82 к.

Издательство «Наука». 103717 ГСП
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». 121099
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

1 p. 32

844

2



ՆԱԿԱԲԱՆԿԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԿԵՆՏՐԱԼ ԲԱՆԿ