

Ю. Л. ОРЛОВ

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЛМАЗОВ**

Алмазы были известны человечеству еще до нашей эры, но их химическая природа на протяжении многих веков оставалась загадкой. Только в XVIII в. было точно установлено, что алмаз представляет собой самородный углерод. В XIX в. были проведены аналитические работы по исследованию состава золы, оставшейся после сжигания алмазов, которыми установлено присутствие в алмазах примеси Fe, Ca, Mg, Ti и Si. Некоторыми исследователями в алмазах обнаружены также водород, кислород и благородные газы. Подробные сведения об этих определениях и химическом составе золы, полученной после сжигания различных кристаллов алмазов, приведены в справочнике Дольтера (Doelter, 1912) и монографии Вильямса (Williams, 1932).

В последние годы с помощью высокочувствительных аналитических методов (эмиссионного, спектроскопического, радиоактивационного и др.), дающих возможность устанавливать ничтожные количества примеси, выяснилось, что в алмазах присутствует значительно больше элементов, чем указывалось ранее. Проведены чрезвычайно интересные работы по изучению изотопного состава углерода в алмазах. Данные о нахождении примесей различных элементов в алмазах и изотопном составе углерода алмазов до сих пор не были обобщены. В настоящей статье на основании литературных и собственных материалов приводятся данные о химическом и изотопном составе алмазов, а также некоторых особенностях различных разновидностей их кристаллов и поликристаллических образований.

**Изотопный состав углерода в кристаллах  
и поликристаллических образованиях алмазов**

Первые работы по выяснению изотопного состава углерода в алмазах были выполнены Крейгом (Craig, 1953) и Викманом (Wickman, 1956). В результате анализов алмазов многих зарубежных месторождений ими установлено, что значение отношения  $C^{12}/C^{13}$  колеблется от 89,24 до 89,61. Подобные исследования алмазов отечественных месторождений впервые были проведены М. Н. Голубчиной и А. В. Рабиновичем (1958), которые установили, что углерод в алмазах сибирских месторождений несколько «утяжелен» по сравнению с рассеянным углеродом из ультраосновных пород, но абсолютное значение  $C^{12}/C^{13}$ , выявленное этими исследователями, невозможно сравнить с данными Крейга и Викмана, так как оно не приведено к международному стандарту.

А. П. Виноградовым и др. (1965) опубликованы результаты исследования изотопного состава углерода в алмазах из кимберлитовой трубки «Мир» и других углеродсодержащих материалов кимберлитов. По их данным, в шести

проанализированных образцах алмазов значение  $C^{12}/C^{13}$  колебалось от 89,49 до 89,78.

Из приведенных данных видно, что изотопный состав углерода в алмазах из разных месторождений очень близок и значение  $C^{12}/C^{13}$  варьирует в узких пределах. Однако для анализа изотопного состава углерода отбирались обычные прозрачные алмазы, хотя известно, что среди алмазов выделяются различные разновидности (борт, баллас, карбонадо, алмазы с оболочками —

Т а б л и ц а 1

Изотопный состав углерода в различных разновидностях кристаллов  
и в поликристаллических образованиях алмазов

№ анализа	Характеристика алмаза	Месторождение	Разновидность *	Изотопный состав углерода	
				$C^{12}/C^{13}$	$\delta C^{13}$
1	Изометричный октаэдр. Бесцветный, прозрачный. На гранях (111) тонкая слоистость. Включений нет. В ультрафиолетовых лучах не люминесцирует. Вес 19,3 мг	Трубка «Ай-хал»	I Обычный алмаз	89,55	—0,62
2	Изометричный октаэдр. Бесцветный, прозрачный. На гранях (111) тонкая слоистость. Включений нет. Фотолюминесценция зеленовато-желтая. Прозрачен для ультрафиолетовых лучей менее 3000 Å. Вес 18,8 мг	Трубка «Мир»	То же	89,47	—0,54
3	Три мелких прозрачных октаэдрических кристалла и два осколка прозрачных кристаллов алмаза	Южная Африка, трубка «Кимберлей»	» »	89,52	—0,59
4	Кристалл кубической формы, изометричный. Слабосероватый, непрозрачный. На неровных поверхностях {100} многочисленные мелкие четырехугольные ямки травления. Близко к поверхности видны многочисленные пылевидные черные включения (графит?). Вес 32,3 мг	Трубка «Ай-хал»	III	89,57	—0,66
5**	Кристалл комбинационной формы октаэдра, ромбодекаэдра и куба. Желтовато-зеленоватый, непрозрачный. Грани сильно изъедены	То же	IV Алмаз с оболочками	89,88	—1,0
6**	То же	» »	То же	89,88	—1,0
7	Борт. Крупнозернистый, без правильного кристаллографического очертания зерен. Черный	Южная Африка	IX Борт	89,57	—0,66
8	Карбонадо	Бразилия	X Карбонадо	91,55	—2,81
9	»	»	»	91,55	—2,80
10	»	»	»	91,56	—2,84
11	»	»	»	91,54	—2,78

Аналитик О. И. Кропотова.

\* Римские цифры соответствуют обозначению в статье Ю. Л. Орлова (1965).

\*\* 5 — кристаллическое ядро, 6 — внешняя зона кристалла (оболочка).

coated diamond), отличающиеся по характеру строения и некоторым свойствам. Поэтому важно было выяснить, идентичен ли состав углерода в различных разновидностях алмазов, что имеет большое значение для решения вопроса об их генезисе. С этой целью прежде всего следовало проанализировать карбонадо, которые, судя по резкому отличию их от монокристаллов и других поликристаллических разновидностей алмазов, образуются в специфических условиях, алмазы с внешней оболочкой, нарастающей в позднюю стадию кристаллизации на обычные кристаллы алмазов, а также крупно- и мелкозернистый темный борт. Для анализа этих разновидностей нами было отобрано несколько образцов алмазов, характеристика которых приведена в табл. 1.

Как видно из табл. 1, для обычных прозрачных кристаллов алмазов (ан. 1—3) из трех разных месторождений получены очень близкие значения  $C^{12}/C^{13}$ , которые находятся в пределах значений, установленных ранее. В кубическом кристалле алмаза (ан. 4), по строению и форме близкого к алмазам с оболочками, изотопный состав углерода оказался идентичным составу углерода обычных кристаллов. Сделано два анализа кристаллов с желто-зелеными (ан. 5, 6) оболочками. Изотопный состав углерода в ядре и в оболочках оказался тождественным и очень близким к составу углерода обычных кристаллов. Привлекает внимание небольшое отклонение от результатов, полученных для обычных прозрачных кристаллов, — некоторое «облегчение» углерода в этих образцах, но статистического подтверждения эти данные пока не получили, поэтому нет оснований для вывода о каком-либо отклонении изотопного состава этой разновидности алмазов.

Анализ черного крупнозернистого борта из Южно-Африканского месторождения (ан. 7) показал, что значение  $C^{12}/C^{13}$  в этой разновидности алмаза не выходит за пределы значений, установленных для монокристаллов. Интересные результаты получены для всех четырех образцов карбонадо. Изотопный состав углерода в них не соответствует составу углерода других разновидностей алмазов. Если в обычных кристаллах алмазов и других его разновидностях отклонение от стандарта ( $\delta C^{13}$ ) не превышает  $-0,9$ , в карбонадо по четырем анализам оно составляет в среднем  $-2,8$ . Это дает основание думать, что источник углерода для среды, в которой образовывались карбонадо, был иным, чем у всех разновидностей алмазов.

### Элементы-примеси в алмазах

К настоящему времени в алмазах в качестве примесей выявлено 25 различных элементов. Рассмотрим каждый из установленных элементов отдельно, указывая способы констатации и содержания.

**В о д о р о д.** На присутствие водорода в алмазах указывалось уже в самых ранних работах, касающихся химического состава алмазов. Так, по данным Дольтера (Doelter, 1912), Верс (Werth, 1893 г.), проводивший химический анализ алмазов, обнаружил, что водород присутствует в составе газов, полученных при сжигании борта, и содержание его составляет 0,5%. Ривот (Rivot, 1848 г.) выполнил химический анализ трех образцов карбонадо, в которых определил следующие содержания водорода: 2,03, 0,27 и 0,24%. Дольтер также приводит результат анализа антрацитоподобного карбонадо, в котором установлено присутствие 0,5% водорода. Кайзер и Бонд (Kaiser, Bond, 1959) при анализе газов, полученных при сжигании прозрачных кристаллов алмазов, обнаружили в их составе незначительные количества водорода.

**Б о р.** Бантинг и Валкенбург (Bunting, Van Valkenburg, 1958) обнаружили при эмиссионных анализах присутствие бора в некоторых исследованных ими образцах.

Нами совместно с А. И. Корниловой проанализированы 12 кристаллов алмазов на установке ДФС-8 с использованием безборовых угольных элект-

родов. В пяти кристаллах установлено присутствие бора — от следов до 0,03%.

А з о т впервые выявлен в алмазах Кайзером и Бондом (Kaiser, Bond, 1959), которые методом газовой хроматографии установили, что этот элемент является одной из основных примесей в алмазах и количество его в некоторых образцах достигает 0,23%. Содержание азота в алмазе коррелируется с некоторыми оптическими свойствами. По коэффициентам поглощения линий  $1280\text{ см}^{-1}$  в инфракрасном и  $3065\text{ \AA}$  в ультрафиолетовом спектрах можно установить концентрацию азота в алмазах. Часть примесного азота находится в парамагнитном состоянии (Smith et al., 1959), что обуславливает проявление ЭПР-спектров в кристаллах алмазов. Основываясь на этих закономерностях, некоторые исследователи провели изучение большого числа алмазов с целью установления концентрации в них азота, выяснения характера вхождения его в пространственную решетку и корреляции содержания N с физическими свойствами. Установлено, что имеются алмазы, не содержащие азота (или содержащие его в очень незначительном количестве). Эти алмазы относятся к типу II. Алмазы с повышенным содержанием N (до 0,24%) относятся к типу I. Выявлено большое влияние примеси азота на характер дефектов пространственной решетки кристаллов и многие физические свойства алмаза.

При исследовании ЭПР-спектров установлено, что наряду с  $N^{14}$  в алмазах присутствует незначительное количество  $N^{15}$ ; значение  $N^{14}/N^{15}$  равно приблизительно 1 : 180.

К и с л о р о д. Присутствие кислорода отмечалось в самых первых анализах алмазов. Так, Дольтер (Doelter, 1912) указывает, что в карбонадо содержание его составляет 1,5%. Сиил (Seal, 1966), проводивший микроэлектронное зондирование включений, находящихся во внешней зоне алмазов с оболочками, обнаружил в них кислород и кремний. Однако установленное им количество кислорода не находилось в стехиометрическом отношении с содержанием кремния. Сиил предположил, что кислород только ассоциирует с включениями, но не входит в их состав. Форма вхождения кислорода в алмаз осталась невыясненной.

Е. В. Соболев и С. В. Ленская (1965) полагают, что некоторые линии в ИК-спектрах могут быть обусловлены присутствием в алмазах кислорода или водорода.

Н а т р и й. Впервые примесь натрия в алмазе была установлена Чеслеем (Chesley, 1942) путем эмиссионного анализа: из 33 проанализированных алмазов следы натрия им обнаружены в 10. Относительно обогащенным этим элементом оказался темно-зеленый алмаз из Сьерра-Леоне, относящийся к разновидности алмазов с оболочками. Бантинг и Валкенбург (Bunting, Van Valkenburg, 1958), исследовавшие прозрачные, ювелирного качества алмазы, также обнаружили при эмиссионном анализе присутствие натрия в трех образцах.

Точные количественные измерения содержания натрия в алмазах были проведены радиоактивационным методом. Результаты этих исследований приведены в ряде работ (Кодочигов и др., 1966, 1967; Орлов и др., 1968). Из 45 кристаллов натрий был установлен в 32. Содержание его колебалось от  $4,4 \cdot 10^{-7}$  до  $4,2 \cdot 10^{-4}\%$ . Сравнение содержания натрия в различных разновидностях кристаллов алмазов показало, что самым богатым натрием является сьерра-леонский алмаз с оболочкой.

В работе, касающейся изучения распределения примесей по объему кристаллов алмазов (Кодочигов и др., 1967), показано, что наибольшая концентрация натрия приурочена к поверхностной зоне кристаллов. Например, в алмазе весом 0,2033 г содержание натрия в поверхностной зоне достигло  $3,4 \cdot 10^{-3}\%$ , а в остальной части кристалла — лишь немного более  $5 \cdot 10^{-8}\%$ . Толщина слоя, в котором установлено максимальное содержание натрия, составляла приблизительно 3—4 мк.

**Магний** является одним из тех элементов, которые устанавливались в алмазах при химическом анализе их золы. Содержание  $MgO$  в золе колебалось от следов до 33,60 вес. %. Процентный выход золы и полные результаты ее химического анализа приведены далее (см. табл. 2). Примесь магния почти постоянно фиксируется в алмазах при эмиссионных анализах (Williams, 1932; Chesley, 1942; Raal, 1957; Bunting, Van Valkenburg, 1958; Гневушев, Кравцов, 1960). Из исследованных нами 30 кристаллов алмазов 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. В исследованных семи кристаллах алмазов среднее содержание Mg составляло  $3 \cdot 10^{-3}\%$  (Орлов и др., 1968).

**Алюминий.** Примесь алюминия впервые установлена в алмазах при химическом анализе их золы. Содержание  $Al_2O_3$  в золе достигало 18,77 вес. %. Этот элемент почти постоянно фиксируется в алмазах при эмиссионных анализах. Чеслей (Chesley, 1942) отметил корреляцию между содержанием Al и Si: в кристаллах, в которых много Al, наблюдается повышенное содержание и Si. Максимальное содержание Al зафиксировано им в двух прозрачных кристаллах светло-желтого и светло-зеленого цвета, а также в одном из проанализированных образцов карбонадо.

Количество Al в алмазах измерено с помощью радиоактивационного анализа. Лайтоулерс (Lightowers, 1962), исследовавший 18 кристаллов алмазов, выявил колебание содержания в них Al от  $0,1 \cdot 10^{-8}$  до  $20 \cdot 10^{-8}$  г/г. При нейтронно-активационном анализе 45 кристаллов алмазов (Кодочигов и др., 1966) установлено изменение содержания алюминия от  $1,3 \cdot 10^{-6}$  до  $1,0 \cdot 10^{-2}\%$ , причем наибольшее содержание алюминия выявлено в янтарно-желтом кубическом кристалле алмаза из трубки «Кимберлей».

**Кремний.** Присутствие кремния в алмазах впервые было обнаружено также при химическом анализе золы. Обычно этот элемент преобладает в золе алмазов (количество  $SiO_2$  составляет в некоторых случаях 47,08 вес. %). Он постоянно фиксируется в алмазах при эмиссионных анализах. При полуколичественных эмиссионных анализах установлено содержание его в некоторых кристаллах до 0,03%. Особенно обогащены кремнием внешние зоны кристаллов алмазов с оболочками, в которых имеется большое количество микровключений. Эмиссионным анализом выявлено, что в этих зонах кремния на порядок больше, чем в ядре. Анализируя включения во внешней зоне этой разновидности кристаллов, Сиал (Seal, 1966) установил, что главным элементом в них является кремний. Очевидно, высокое содержание кремния в этих кристаллах обусловлено включениями, а не повышенной концентрацией его в самом алмазе.

**Фосфор** указывается Вильямсом (Williams, 1932) среди элементов-примесей, установленных в борте при эмиссионном анализе. Кроме того, он приводит химический анализ золы борта (фразезита), в которой определено 0,25 вес. %  $P_2O_5$ . В одном кристалле из африканского месторождения при проведении эмиссионных анализов нами также зафиксирована примесь фосфора.

**Скандий** установлен в алмазах при радиоактивационном анализе. Он обнаружен в 14 из 38 исследованных алмазов. Содержание его колебалось от  $5,4 \cdot 10^{-8}$  до  $5,2 \cdot 10^{-6}\%$  (Кодочигов и др., 1966). Все алмазы, в которых обнаружен скандий, были представлены обычными разновидностями их кристаллов.

**Кальций.** Впервые примесь кальция была обнаружена в золе, полученной после сжигания борта и кристаллов с оболочками (Hintze, 1904; Doelter, 1912; Williams, 1932; см. табл. 2). Кальций часто фиксируется при эмиссионных анализах кристаллов алмазов. Относительно высокое содержание его устанавливается в некоторых алмазах с оболочками. Возможно, это объясняется вхождением кальция в состав включений, находящихся в

большом количестве в верхней зоне этих алмазов; присутствие Са в этих включениях было установлено Сиилом (Seal, 1966).

**Т и т а н** в незначительном количестве впервые установлен в золе (Doelter, 1912). Более поздние данные см. табл. 2. Фиксировался он при эмиссионных анализах. В некоторых алмазах содержание Тi составляло 0,001—0,005%. Представление о частоте обнаружения титана в алмазах могут дать следующие цифры: из 33 проанализированных Чеслеем кристаллов (Chesley, 1942) титан был установлен в восьми; из 25 кристаллов, исследованных Раалом (Raal, 1957), титан зафиксирован в девяти; нами проанализировано 30 алмазов, из них титан обнаружен в 20.

В двух кристаллах алмазов нами измерено содержание титана радиоактивационным методом (Орлов и др., 1968). Один из них имел форму куба и янтарно-желтый цвет (разновидность II, месторождение Кимберлей). Содержание титана в нем составляло  $(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}\%$ . Второй кристалл представлял собой шпинелевый двойник октаэдров, бесцветный внутри, но интенсивно пигментированный с поверхности зелеными пятнами. Содержание титана в нем оказалось равным  $(1,84 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}\%$ .

**Х р о м** впервые был установлен в алмазах с помощью спектрального эмиссионного анализа. Из 33 исследованных Чеслеем алмазов он был обнаружен в шести; Раал зафиксировал следы хрома только в одном из 25 кристаллов. Однако, как устанавливается более чувствительным радиоактивационным анализом, хром присутствует в алмазах значительно чаще. Так, из 38 исследованных нейтронно-активационным методом алмазов хром обнаружен в 29. Содержание его колеблется от  $8,00 \cdot 10^{-6}$  до  $9,67 \cdot 10^{-2}\%$  (Кодочигин и др., 1966).

**М а р г а н е ц** установлен в алмазах радиоактивационным методом. Из 45 исследованных алмазов он зафиксирован в 44. Содержание Mn колебалось от  $2,5 \cdot 10^{-7}$  до  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$  (Кодочигов и др., 1966; Орлов и др., 1968). Можно считать, что этот элемент является постоянной примесью в алмазах.

**Ж е л е з о**. Наличие железа в алмазах впервые установлено при анализе их золы (Williams, 1932; см. табл. 2). При этом, если не учитывать приводимый Вильямсом результат анализа так называемого магнитного борта (стюарита), т. е. обычного зернистого агрегата алмаза, в котором находится включение магнетита, то можно отметить, что наиболее высокое содержание Fe установлено им в алмазах с оболочками. Железо часто выявляется в алмазах при эмиссионных анализах. Чеслей (Chesley, 1942) отмечал тенденцию Fe проявляться в окрашенных кристаллах. Анализируя различно окрашенные кристаллы алмазов из якутских месторождений, М. А. Гневушев и Я. М. Кравцов (1960) сделали вывод, что в повышенном количестве Fe встречается в желтых алмазах. При проведении нами эмиссионного анализа установлено, что в оболочках зональных кристаллов железа значительно больше, чем в кристаллическом ядре.

**К о б а л ь т** обнаружен в алмазах при радиоактивационных исследованиях. Он установлен в восьми из 38 кристаллов. Содержание его колебалось от  $3,1 \cdot 10^{-6}$  до  $7,7 \cdot 10^{-5}\%$  (Кодочигов и др., 1966).

**М е д ь**. Следы меди почти постоянно устанавливаются в алмазах при эмиссионных анализах. В некоторых случаях, как показывают полуквантитативные анализы, содержание ее достигает тысячных долей процента. Наиболее точные результаты получены при проведении радиоактивационного анализа. Из 45 кристаллов алмазов медь была обнаружена в 17. Содержание ее в этих кристаллах колебалось от  $5,56 \cdot 10^{-6}$  до  $7,25 \cdot 10^{-4}\%$  (Кодочигов и др., 1966; Орлов и др., 1968).

**С т р о н ц и й, б а р и й, ц и р к о н и й**. Впервые стронций и барий обнаружены в алмазах при эмиссионных анализах борта (Williams, 1932). Чеслей (Chesley, 1942) зафиксировал стронций в 12 из 33 кристаллов, причем максимальное содержание его выявлено в одном из алмазов с темно-зеленой

оболочкой (Сьерра-Леоне) и в прозрачном светло-зеленом алмазе (Бразилия).

Барий обнаружен Чеслеем в 20 из 33 кристаллов: относительно высокое содержание бария установлено им в девяти кристаллах. Следует отметить, что после этого присутствие бария в алмазах не отмечалось другими исследователями, проводившими спектральные анализы. Для проверки данных Чеслея нами совместно с А. И. Корниловой был проведен эмиссионный анализ на спектрографе ДФС-8. В результате этих исследований барий был установлен в семи из 12 образцов. Содержание его в кристаллах достигало 0,005% и в одном из образцов карбонадо — 0,01%. Кроме этого, в 15 из 30 кристаллов алмаза нами выявлено присутствие циркония.

**Р е д к и е з е м л и.** Радиоактивационным анализом в двух кристаллах алмазов обнаружен La. В слабо-желтоватом с округлыми ребрами октаэдре из кимберлитовой трубки «Айхал» содержание лантана достигало  $(3,00 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}\%$ . В кристалле из африканского месторождения, имевшем комбинационную форму куба и октаэдра, непрозрачном, с темно-зеленой оболочкой, примесь лантана составляла  $(1,4 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}\%$  (Кодочигов и др., 1966; Орлов и др., 1968). Кроме лантана в алмазах был зафиксирован лютеций, содержание которого не превышало  $2 \cdot 10^{-8}\%$ .

**П л а т и н а, з о л о т о, с е р е б р о и с в и н е ц.** Следы платины, серебра и свинца установлены в алмазах при эмиссионных анализах. Платина была зафиксирована Чеслеем в двух кристаллах (Chesley, 1942). Примесь серебра и свинца также обнаружена Чеслеем. Из 33 проанализированных им алмазов присутствие свинца выявлено только в одном, а следы серебра — в девяти кристаллах.

Золото установлено в алмазах радиоактивационным методом. В одном из бразильских алмазов, представлявшем собой треугольной формы шпинелевый двойник, прозрачный, бесцветный, но с сильно пигментированной зелеными пятнами поверхностью, примесь золота составляла  $(8,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}\%$  (Орлов и др., 1968). В якутском алмазе из кимберлитовой трубки «Мир» (прозрачный бесцветный октаэдр с полицентрическим характером развития граней) золото было зафиксировано в количестве  $(6,95 \pm 0,70) \cdot 10^{-8}\%$ . В двух уральских алмазах, имевших форму додекаэдров, содержание его составляло  $(5,4 \pm 0,25) \cdot 10^{-7}$  и  $(7,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}\%$  (Кодочигов и др., 1966).

### Заключение

К настоящему времени имеются указания на присутствие в алмазах в виде примесей следующих элементов: 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. Каковы же отличия химического состава алмазов различных разновидностей и алмазов из разных месторождений?

Первое время исследовался химический состав золы, оставшейся после сжигания различных алмазов, и был сделан ряд анализов, результаты которых приведены Дольтером (Doelter, 1912), Вильямсом (Williams, 1932). После сжигания обычных прозрачных кристаллов алмазов оставалось ничтожное количество золы (0,02—0,05%), которое трудно было анализировать. Количество золы после сжигания различных поликристаллических сростков алмазов составляет несколько процентов от их исходного веса, и о химическом составе таких алмазов имеется больше данных.

А. Ф. Вильямс проанализировал различные выделенные им разновидности борта («дробеобразный борт» — баллас, «стюартит» — обычный темный борт с примесью магнетита, «градиноподобный борт» — алмазы с оболочкой, «фразезит» — карбонадоподобное образование). Им установлено, что при сжигании дробеобразного борта остается незначительное количество золы, тогда как в градиноподобном борте выход ее составлял 1—3,5%, в фразезите 4,5—6,5%, в стюартите 3—19,5%. Содержания окислов раз-

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

Разновидность	Выход золы, вес. %	Химический состав золы, вес. %							Примечания
		SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Магнитный борт	3,77; 4,05; 9,44; 10,47; 10,60	31,47	23,46	18,77	Следы	1,95	22,39	—	Обычный борт с примесью магнетита
Стюартит	2,32; 2,36; 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; 1,52; 1,60; 2,20; 2,32; 2,36; 3,59; 3,80	38,69 46,82	11,49 —	11,77 13,33	0,30 —	7,27 6,60	29,51 33,60	—	По описанию тождествен coated diamonds — алмазу с оболочкой
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 к карбонадо
Шот-борт (дробеобразный борт)	Незначительное количество	40,0	26,6	—	—	13,3	21,6	—	Баллас

Аналитик Джон Перри.

личных элементов, установленных в золе, приведены в табл. 2. Эти данные, безусловно, интересны, но следует иметь в виду, что поликристаллические сростки, как правило, содержат включения других минералов, а в борте встречаются даже включения кусочков породы. Поэтому в данном случае трудно сказать, все ли элементы, обнаруженные в золе зернистых агрегатов алмаза, находятся в них в виде примеси; весьма возможно, что основное количество их связано с включениями. Это особенно хорошо видно на примере стюартита, в котором высокое содержание золы и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> объясняется присутствием включений магнетита. В связи с наличием включений трудно делать какие-либо выводы об относительном обогащении примесями поликристаллических разновидностей алмазов по сравнению с их монокристаллами.

Касаясь сравнения различно окрашенных монокристаллов алмазов, можно отметить следующее: при анализе содержаний примесей, установленных эмиссионным анализом, Чеслей (Chesley, 1942) заметил, что такие элементы, как Fe и Ti, обнаруживаются чаще всего в окрашенных алмазах. Судя по описанию анализированных им кристаллов, эти окрашенные алмазы представляли собой определенную разновидность, называемую в настоящее время алмазами с оболочкой. Эмиссионным анализом нами отчетливо выявлено на нескольких кристаллах алмазов этой разновидности, что ядро их, представляющее собой обычный прозрачный кристалл алмаза, содержит меньше примесей некоторых элементов, чем оболочка. В оболочке значительно выше содержание Fe, сравнительно больше Si, Mg, а также Ca, и, как показывает рентгеноабсорбционный анализ, в ней находится примесь одного из тяжелых элементов — Ti или Zr (Kamija, Lang, 1965). Однако эта особенность, возможно, обусловлена присутствием в оболочке большого количества микроскопических включений, в которых при электронном микрозондировании установлены Si, Ca, K (точно включения пока еще не идентифицированы, и химический состав их не установлен полностью). Это обстоятельство не-

обходимо иметь в виду, так как если сравнивать результаты эмиссионных анализов обычных кристаллов и алмазов с оболочками, то последние, окрашенные в желтый, желто-зеленый и другие цвета, будут всегда более обогащены примесями.

М. А. Гневушев и Я. М. Кравцов (1960) отмечали, что количество примеси Fe и Ti в окрашенных алмазах повышено по сравнению с бесцветными алмазами. Они сделали вывод, что эти элементы обуславливают окрашивание алмазов в желтый цвет. Исследованиями последних лет упомянутый вывод о природе окраски алмазов не подтверждается. Более обоснованной является точка зрения, что желтая окраска связана с примесью азота, замещающего атомы углерода в решетке алмаза. Однако вывод этих авторов относительно обогащенности окрашенных алмазов примесями подтверждается данными нейтронно-активационного анализа.

Радиоактивными анализами кристаллов алмазов (Орлов и др., 1968), позволяющими с большой точностью определить количество примеси, было выявлено, что максимальное содержание примесей некоторых элементов находится в интенсивно окрашенном в янтарно-желтый цвет кубическом кристалле. В нем зафиксировано самое высокое содержание Al  $(1,05 \pm \pm 0,05) \cdot 10^{-2}\%$  и Cr  $(2,7 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}\%$ , присутствие Ti, Mn и сравнительно большое количество Na. Таким образом, по концентрации примесей эта разновидность алмазов как будто выделяется среди других монокристаллов, но статистически это пока не подтверждено. Каких-либо особенностей в содержании элементов-примесей в алмазах из отдельных месторождений не обнаружено, хотя было исследовано 45 кристаллов алмазов из месторождений Советского Союза, Африки и Бразилии (Кодочигов и др., 1966; Орлов и др., 1968). Полученные данные позволяют сделать вывод, что многие элементы присутствуют в виде примесей в алмазах всех месторождений постоянно, но значительной концентрации в каких-либо типах кристаллов не образуют.

Интересные результаты были получены при исследовании распределения примесей по объему кристаллов алмазов (Кодочигов и др., 1967). Алмазы облучались для возбуждения активности у элементов-примесей, и сначала измерялось их содержание во всем объеме кристалла. Затем алмазы подвергались травлению в расплаве селитры. При этом из корродированной («растворенной») части алмаза примеси с наведенной активностью переходили в расплав, что давало возможность изучить количество примесей в растворенной верхней части алмаза и замерить их содержание в оставшейся части кристалла. Некоторые кристаллы травились последовательно 3—4 раза. Этими исследованиями было установлено, что концентрация замерявшихся элементов-примесей (Na, Cu, Cr, Mn и La) резко падает от верхних зон к центру кристалла.

В связи с тем, что природные алмазы являются исключительно дефицитным материалом и многие интересные кристаллы часто недоступны для исследования, в настоящее время еще слабо изучена корреляция между свойствами алмазов и элементами-примесями, входящими в их структуру. Между тем в ряде работ показано влияние на полупроводниковые, оптические и другие свойства алмазов элементов-примесей (N, B, Al).

Характер вхождения в решетку других элементов, находящихся в алмазе, и влияние их на физические свойства еще остаются неясными. Можно надеяться, что детальные взаимосвязанные исследования физических свойств алмазов, особенностей строения их кристаллов и химического состава в ближайшем будущем позволят выяснить эти вопросы.

## ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов А. П., Кропотова О. И., Устинов В. И.* Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным  $C^{12}/C^{13}$ . — *Геохимия*, 1965, № 6.
- Гневушев М. А., Кравиц Я. М.* О составе примесей в уральских и якутских алмазах. — *Докл. АН СССР*, 1960, 130, № 6.
- Голубчина М. Н., Рабинович А. В.* Изотопный состав углерода алмазов и связанных с ними пород. — *Информ. сб. ВСЕГЕИ*, 1958, № 5.
- Кодочигов П. Н., Глазунов М. П., Меднис И. В., Спицын В. И.* Определение примесей в естественных алмазах активационным методом. — В кн. «Нейтронно-активационный анализ». Рига, изд-во «Зинатне», 1966.
- Кодочигов П. Н., Орлов Ю. Л., Спицын В. И.* Зональное распределение примесей в кристаллах алмаза. — *Докл. АН СССР*, 1967, 172, № 1.
- Орлов Ю. Л.* Разновидности кристаллов и поликристаллических сростков алмаза. — В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 16. Изд-во «Наука», 1965.
- Орлов Ю. Л., Кодочигов П. Н., Глазунов М. П. и др.* Радиоактивационное определение примесей в алмазах. — В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 18. Изд-во «Наука», 1968.
- Соболев Е. В., Ленская С. В.* О проявлении «газовых» примесей в спектрах природных алмазов. — *Геол. и геофиз.*, 1965, № 2.
- Bunting E. N., Van Valkenburg A.* Some properties of diamond. — *Amer. Min.*, 1958, 43, № 1—2.
- Chesley F. G.* Investigation of the minor elements in diamond. — *Amer. Min.*, 1942, 27, № 1.
- Craig H.* The geochemistry of the stable carbon isotopes. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1953, 3, № 2/3.
- Doelter C.* Handbuch der Mineralchemie. 1912.
- Hintze C.* Handbuch der Mineralogie. Leipzig, 1904.
- Kaiser W., Bond W. L.* Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. — *Phys. Rev.*, 1959, 115, № 4.
- Kamija Y., Lang A. R.* On the structure of coated diamonds. — *Phil. Mag.*, 1965, 11, N 110.
- Lightowers E. C.* Determination of submicrogram quantities of aluminum in natural diamonds by neutron activation analysis. — *Analyt. Chem.*, 1962, 34, № 11.
- Raal F. A.* A spectrographic study of the minor elements content of diamond. — *Amer. Min.*, 1957, № 5—6.
- Seal M.* Nature of Diamond Coat. — *Phil. Mag.*, 1966, 13, № 123.
- Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles I. L., Lasher G. J.* Electron-spin Resonance of Nitrogen Centers in Diamond. — *Phys. Rev.*, 1959, 115, № 6.
- Wickman F. E.* The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1956, 9, № 3.
- Williams A. F.* The Genesis of the Diamond. London, 1932.