

## ОКИСЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА

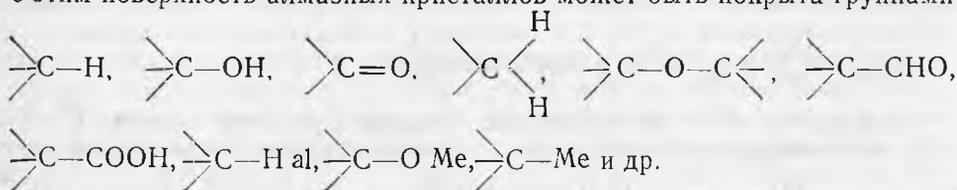
Большинство проводимых в настоящее время работ по исследованию алмаза касается изучения его физических свойств. Однако без исследования химических свойств алмаза нельзя продвинуться вперед как в понимании некоторых вопросов природного генезиса алмаза, происхождения тех или иных морфологических форм и поверхностных скульптур, так и в поисках новых путей искусственного синтеза алмаза, в разработке геохимических и физико-химических критериев алмазоносности месторождений.

Принципиальное значение для проблемы генезиса алмаза имеет ответ на вопрос о сути процессов «растворения» алмаза в силикатных породах при высоких температурах и давлениях, свойственных условиям формирования алмазных месторождений. Что это? Процесс физического растворения, подобный растворению кристаллов других веществ, или это сложный химический процесс? Если это физический процесс, то в каком виде существует растворенный углерод? Если химический, то какие реакции его обеспечивают и в какие продукты алмаз превращается?

Систематические исследования химии алмаза [1—11], проводившиеся в лаборатории органического катализа химического факультета Московского Государственного университета в последние 10 лет, показали, что алмаз не способен к физическому растворению в расплавах силикатов, карбонатов и гидроокисей при температурах до 1000°, что «растворение» алмаза происходит только в результате его окисления (в природных условиях при действии воды и двуокиси углерода), что процесс окисления — каталитический, на него оказывают большое влияние ионы металлов и совокупность разных других физико-химических факторов, способных ускорять и замедлять этот процесс при одних и тех же температурах и давлениях.

### Сущность процесса окислительного растворения алмаза

Алмазный кристалл можно считать гигантской макромолекулой, состоящей из атомов углерода, занимающих узлы кристаллической решетки. При этом каждый атом углерода, находящийся в объеме, связан ковалентными связями с четырьмя другими атомами углерода. Находящиеся на поверхности кристалла атомы углерода имеют свободные валентности, число которых и направление зависят от ориентации граней относительно решетки: на гранях октаэдра {111} они направлены перпендикулярно, на гранях ромбододекаэдра {110} — под углом 71°, а на гранях куба {100} — под углом 35,5° к поверхности, причем у атомов углерода на грани {100} имеется по две свободные валентности (рис. 1). Все эти валентности в реальных условиях не могут оставаться незанятыми и всегда локализуются различными атомами или группами. В связи с этим поверхность алмазных кристаллов может быть покрыта группами



Некоторые из указанных групп идентифицированы химическими и спектральными методами [12], в том числе установлены по кинетическим данным при исследовании механизма окисления алмаза водяным паром и двуокисью углерода [3]. С наличием определенных поверхностных групп на алмазе согласуются также данные о смачиваемости поверхности алмаза разными веществами и их хемосорбции [13—15], а также результаты исследования поведения алмазов в процессах флотации [16].

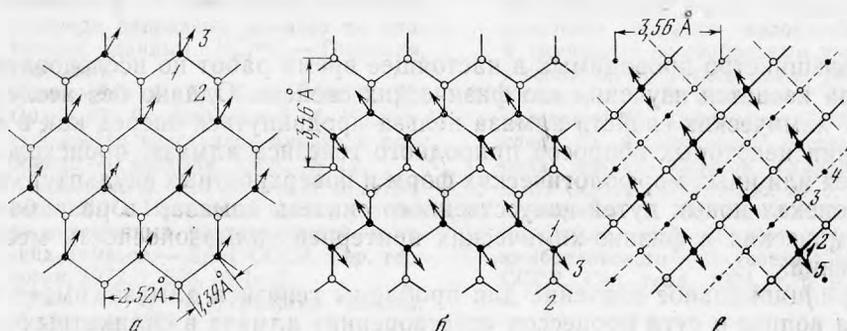


Рис. 1. Расположение атомов углерода и направление свободных валентностей на гранях кристалла алмаза разного габитуса

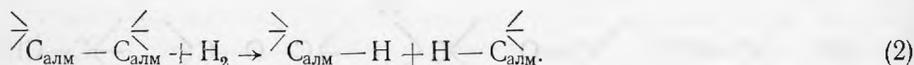
*а* — октаэдрическая грань {111}: 1 — атомы углерода верхнего пропластка; 2 — атомы углерода нижнего пропластка (расстояние между верхним и нижним пропластками 0,515 Å); 3 — свободные валентности атомов углерода верхнего пропластка (направлены перпендикулярно к грани);  
*б* — ромбододекаэдрическая грань {110}: 1 — атомы углерода верхнего слоя; 2 — атомы углерода нижнего слоя (расстояние между слоями 1,258 Å); 3 — свободные валентности атомов углерода верхнего слоя (направлены под углом 71° к грани);  
*в* — кубическая грань {100}: 1 — атомы углерода первого (верхнего) слоя; 2 — атомы углерода второго слоя (расстояние между слоями 0,84 Å); 3 — атомы углерода третьего слоя; 4 — атомы углерода четвертого слоя; 5 — парные свободные валентности атомов углерода верхнего слоя (направлены под углом 35,5° к грани и 109° друг относительно друга)

Отмечается очень прочное связывание посторонних атомов, хемосорбированных на алмазе [12, 13], с образованием ковалентных связей с углеродом. Десорбция таких хемосорбированных атомов с поверхности алмаза при повышении температуры оказывается невозможной без вырывания атомов углерода из решетки алмаза. Например, при десорбции хемосорбированного кислорода удаляется не кислород, а молекулы окиси и двуокиси углерода [12, 13].

По сравнению со всеми другими соединениями углерода, имеющими связи C—C, C=C, C≡C, алмаз чрезвычайно устойчив в химическом отношении. И хотя обмен поверхностных функциональных групп на алмазе может происходить сравнительно легко в результате обычных реакций органической химии, разрыв (C—C)-связей затруднен. В данном случае оказываются возможными лишь окислительные реакции, например конверсия с водяным паром [3]:



но при более жестких условиях, чем та же реакция в случае других углеродистых соединений, а также реакции гидрогенолиза, протекающие при действии свободного водорода,



В каждом из этих процессов энергия разрыва связи C—C (82,6 ккал/моль) компенсируется с избытком энергией образования новых ( $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$ )- и ( $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ )-связей, энергия образования которых рав-

на соответственно 98,7 и 85,5 ккал/моль. Благодаря этому процессы (1) и (2) собственно и идут.

Физическое растворение алмаза с отрывом каждого атома углерода потребовало бы одновременного разрыва двух или трех связей C—C решетки алмаза, на что затрачивается от 165 до 250 ккал/моль, что по сравнению с возможностью самопроизвольного протекания процессов (1) и (2) энергетически совершенно невыгодно.

Учитывая все это, невозможно представить себе никакой иной нехимический процесс растворения алмаза. Что же касается химического процесса растворения алмаза, то это не что иное, как его окисление водой, двуокисью углерода и другими окислителями или же гидрогенолиз под действием свободного водорода.

Принимая во внимание распространенность воды и двуокиси углерода в условиях формирования и сохранения алмазных месторождений, рассмотрим в данной работе только процесс окислительного «растворения» алмаза.

История изучения «растворения» алмаза в расплавах разной природы довольно долгая. В литературе имеется очень много работ, посвященных изучению «растворения», «травления», «коррозии», «оплавления» и окисления алмаза в разных средах. Однако в большинстве работ нет ясного представления о химическом аспекте исследуемых процессов: предполагается физическое растворение алмаза, хотя в условиях опытов не исключалось действие окисляющих агентов [17], предполагается окисляющее действие одних агентов, хотя действовали на самом деле другие агенты [18—20]. Выяснению истинной природы этих процессов мешали два обстоятельства. Во-первых, низкий уровень физико-химического эксперимента, проводившегося, как правило, не с целью решения химических задач, а с целью изучения поверхностных скульптур, изменения габитуса кристаллов при «растворении» и прочих кристаллографических вопросов. Во-вторых, мешала ничем не обоснованная традиция считать, что рост и растворение кристаллов алмаза должны быть аналогичны росту и растворению других кристаллических тел в растворах (между тем как здесь есть принципиальное различие).

В исследованиях по окислению алмаза, предпринятых в лаборатории органического катализа МГУ, прежде всего была разработана специальная методика и аппаратура [1, 2] на основе проточной системы для кинетических исследований гетерогенных катализаторов и реакций, которая позволяла вести работу с отдельными кристаллами алмаза или группами кристаллов размером от 0,5 до 4 мм при температурах до 1050° С, атмосферном давлении газовой фазы и широком варьировании ее скоростей и состава, позволяла вести работу в контакте с любыми расплавленными и твердыми катализаторами или без катализатора, с любыми смесями газов заданного состава или с индивидуальными газами высшей степени очистки при сохранении постоянных параметров условий в течение всего опыта. Методика опытов исключала воздействие случайных неконтролируемых факторов или попадание непредусмотренных постановкой опытов веществ в сферу реакции. Так как большинство катализаторов на основе расплавов гидроокисей щелочных металлов были весьма агрессивны, для предохранения аппаратуры из кварцевого стекла применялись платиновые вставные реакторы.

В некоторых исследованиях при температурах до 800° весьма устойчивыми оказались серебряные реакторы. За ходом окисления следили по изменениям веса кристаллов с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-6}$  г, из которых рассчитывали значения скорости окисления алмаза в мг/мм<sup>2</sup>·ч или определяли потерю веса в процентах. Исходные кристаллы до и после опытов подвергались стандартной обработке [1, 11] для удаления загрязнений и катализаторов, применявшихся в опытах: обработка соляной кислотой, кипящей царской водкой (1 об. ч. конц. HNO<sub>3</sub>; 3 об. ч. HCl), смесью Муас-

Таблица 1

## Средние скорости окисления природных алмазов в разных средах

Газовая фаза	Жидкая фаза	Температура, °С	Число кристаллов в опыте	Число опытов	Средняя скорость окисления $\times 10^3$ , мг/мм <sup>2</sup> ×ч	Примечания
N <sub>2</sub>	—	950	260	10	0,0	Кристаллы 0,5—0,6 мм
N <sub>2</sub>	КОН	950	260	10	0,0	
N <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	950	280	10	0,0	
N <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	950	280	10	0,0	
N <sub>2</sub>	Кимберлит и КОН (1:9)	950	280	10	0,0	
N <sub>2</sub> +0,25% O <sub>2</sub>	NaOH	870	6	2	0,5	Обломки кристаллов 1—1,5 мм
N <sub>2</sub> +0,25% O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	870	6	2	0,2	
N <sub>2</sub> +0,25% O <sub>2</sub>	КОН	870	6	2	0,6	
N <sub>2</sub> +0,25% O <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	870	6	2	0,3	
N <sub>2</sub> +21% O <sub>2</sub> (воздух)	—	870	3	7	320	
H <sub>2</sub> O	—	870	3	14	2,0	
H <sub>2</sub> O	NaOH	870	6	2	20	
H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	870	6	2	18	
H <sub>2</sub> O	КОН	870	6	2	60	
H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	870	6	2	82	
H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	900	10	3	1,5	Октаэдры 2—3 мм
CO <sub>2</sub>	—	870	3	7	10	Обломки 1—1,5 мм
CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	870	6	2	1,0	
CO <sub>2</sub>	КОН	870	6	10	8	
CO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	870	6	2	7	
CO <sub>2</sub>	NaOH	900	5	10	0,2	Октаэдры 2—3 мм
CO <sub>2</sub>	КОН	900	13	10	0,6	
CO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	900	10	3	0,6	
NO	—	730	5	3	70	Обломки 2—3 мм
NO	КОН	730	5	3	50	

Примечание. Исследовались Якутские алмазы. Кристаллы 0,5—0,6 мм из месторождения «Айхал», другие — из месторождений «Мир» и «Удачная».

сана (5 об. ч. 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 об. ч. 30%-ного олеума; 3 об. ч. 57%-ной HNO<sub>3</sub>), промывка дистиллированной водой и абсолютным этиловым спиртом. Каждую серию опытов проводили с группой кристаллов из 3—8 штук (в случае мелких кристаллов (—0,5 мм) брали до 300 штук в опыт). При этом в группы подбирали кристаллы таким образом, чтобы они были или близки по своим характеристикам (вес, габитус, сохранность и пр.), или, наоборот, отличались по какому-либо одному признаку, когда ставилась цель выяснить влияние именно этого признака на характер окисления алмаза.

Опыты с алмазами разного габитуса, проведенные в расплавах гидроксидов, карбонатов и силикатов щелочных металлов, находящихся в контакте со строго охарактеризованной инертной средой (азот без примеси кислорода, водяных паров и свободной двуокиси углерода), при температурах до 1000° в течение двух часов, показали, что вес алмазов не из-

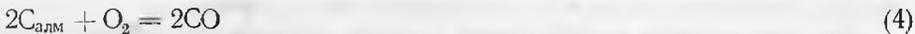
меняется (табл. 1), алмаз при этом не «растворяется» и расплавы гидроокисей, карбонатов и силикатов не действуют на него как окислители. Однако, если атмосфера азота над расплавом гидроокиси содержит всего лишь 0,25% кислорода, происходит заметное окисление алмаза со скоростью 0,0040 мг/мм<sup>2</sup>·ч при обмене атмосферы азота 600 мл/ч. Полученные значения скорости окисления [1] близки к расчетным данным, если скорость окисления алмаза в воздухе (0,3190 мг/мм<sup>2</sup>·ч), определенную в тех же условиях, линейно экстраполировать от концентрации 21 до 0,25% O<sub>2</sub>.

Эти опыты показали, что укоренившееся в литературе мнение о возможности, если не физического, то хотя бы окислительного растворения в расплавах силикатов, карбонатов и гидроокисей [17, 18], является заблуждением, основанным на том, что послужившие ему основанием опыты были проведены нестрого, и алмаз окислялся на самом деле кислородом воздуха, контакт с которым не исключался. Об этом можно судить по описанным в литературе методикам [17—23], согласно которым действие расплавов изучалось в открытых тиглях в муфельных печах на воздухе, и хотя при этом не было прямого контакта алмаза с воздухом, кислород беспрепятственно мог диффундировать через расплав.

Окисление алмаза кислородом происходит согласно стехиометрическому уравнению



при избытке кислорода либо по уравнению



при малых его концентрациях.

Опыты, проведенные с алмазами в расплавах гидроокисей, карбонатов и силикатов щелочных металлов, а также без расплавов при температурах 850—900° в контакте с водяным паром и двуокисью углерода, показали, что алмаз окисляется с заметной скоростью (табл. 1). При этом скорость окисления алмаза без расплавов в парах воды оказалась в 150 раз, а в двуокиси углерода в 30 раз меньше, чем в воздухе. Скорость окисления в присутствии расплавов оказалась зависящей от природы катиона, причем меняются не только величины скоростей для каждого окислителя, но и их соотношения для разных окислителей. Обнаруженный эффект имеет каталитическую природу [1, 2].

Стехиометрические уравнения процессов окисления алмаза водяным паром и двуокисью углерода имеют следующий вид:



Способной окислять алмаз в указанных условиях как в присутствии расплавов гидроокисей щелочных металлов, так и в их отсутствии оказалась также и окись азота [8]:



которая окисляет алмаз со значительно большей скоростью, чем двуокись углерода и водяной пар.

По силе окисляющего действия (без катализаторов) указанные окислители алмаза располагаются в следующий ряд:

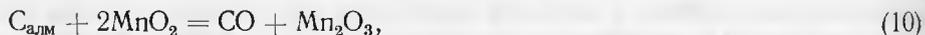


В расплавах соединений щелочных металлов сильно ускоряется окисление алмаза водяным паром и замедляется окисление двуокисью углерода [2, 3] и окисью азота [8], что приводит даже к изменению ряда окис-

скоростей окисления алмаза без катализатора и в присутствии расплава гидроокиси калия имеем следующий ряд:



Из рассмотренных выше четырех окислителей алмаза в условиях формирования и сохранения алмазных месторождений, очевидно, имели реальное значение лишь двуокись углерода и вода. Теоретическое рассмотрение других возможностей окисления алмаза в природных условиях приводит к выводу, что окислителями алмаза могли быть окислы поливалентных металлов, способные переходить при взаимодействии с алмазом в низшие степени окисления, например,



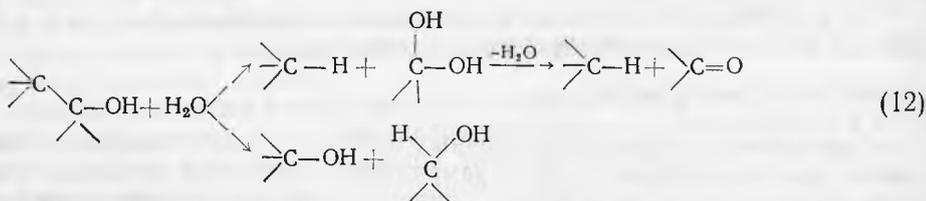
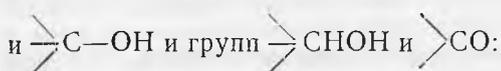
Это было подтверждено большими скоростями окисления алмаза водяным паром и двуокисью углерода в присутствии катализаторов, содержащих ионы  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , по сравнению со скоростями окисления в присутствии катализаторов, содержащих указанные ионы в низшей степени окисления [11]. Однако значение таких процессов в чистом виде, если они не сопряжены с одновременным действием воды, по-видимому, весьма ограничено из-за топохимического их характера.

Как рассмотрено в следующем разделе, каталитической активностью в окислении алмаза водяным паром и двуокисью углерода обладают не только ионы щелочных металлов, но также и ионы щелочноземельных металлов, редкоземельных (РЗЭ) элементов и всех металлов IV периода таблицы Д. И. Менделеева, входящих в состав кимберлитов.

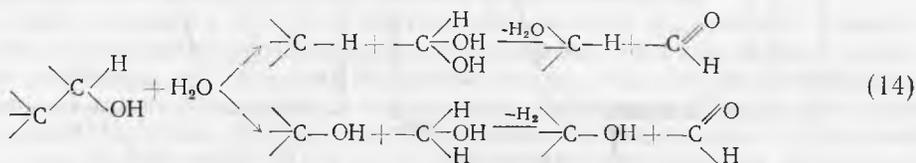
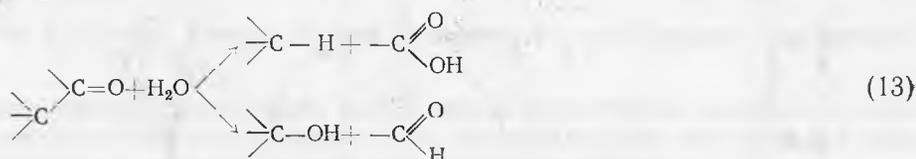
Учитывая это и принимая во внимание отсутствие в природных условиях возможности окисления алмаза без контакта с каким-либо катализатором, рассмотрим механизм каталитического окисления алмаза водяным паром и двуокисью углерода с участием ионов (например, щелочных металлов).

Как показано в [3], каталитическое действие ионов на процесс окисления алмаза состоит в образовании промежуточных поверхностных комплексов ионов металлов с гидроксильными или карбоксильными группами алмаза и в деформации валентных связей и углов между поверхностными атомами углерода, несущими на себе указанные группы, и нижележащими атомами углерода, с которыми непосредственно связаны поверхностные атомы. Это приводит к ослаблению поверхностных C—C-связей и облегчает их разрыв при взаимодействии с водяным паром или двуокисью углерода.

В случае окисления алмаза водяным паром (согласно [3]) имеют место следующие стадии окисления. Молекулы воды разрывают одну за другой алифатические C—C-связи с образованием новых групп  $\text{C—H}$

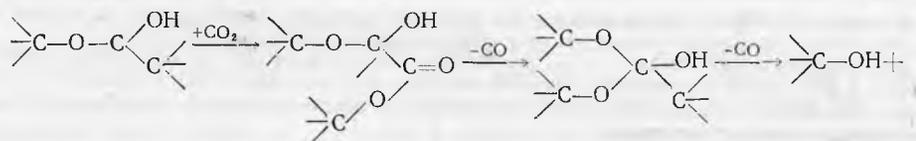
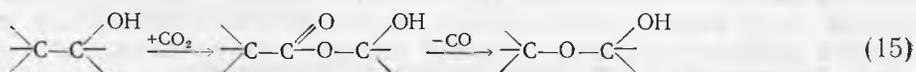


при дальнейшем окислении образуются карбонильные и карбоксильные группы:



Термический распад их дает конечные продукты окисления алмаза: окись и двуокись углерода согласно реакциям (5) и (6), а при гидролизе этих поверхностных групп образуются муравьиная кислота и формальдегид, которые также обнаружены среди продуктов окисления алмаза [3].

В случае окисления алмаза двуокисью углерода (согласно [3]) стадии окисления иные:



Из схемы видно, что процесс окисления алмаза двуокисью углерода идет при наличии поверхностных гидроксильных групп, которые в ходе процесса постепенно могут быть потеряны. Если гидроксильные группы не возобновляются, как, например, в ходе окисления алмаза водой, то окисление алмаза двуокисью углерода по такому механизму может прекратиться.

Это нашло подтверждение в специальных опытах. Скорость окисления алмаза влажной двуокисью углерода стабильна и высока, скорость окисления сухой двуокисью углерода в 10 раз ниже (рис. 2, а), причем если перед опытом с сухой  $\text{CO}_2$  провести опыт с водяным паром, формирующим на поверхности алмаза  $\text{OH}$ -группы, то скорость окисления будет такая же, как и во влажной двуокиси углерода, но она будет постепенно уменьшаться до значения скорости, характерной для сухой двуокиси углерода. Постепенность этого перехода характеризует сравнительно долгое сохранение поверхностных  $\text{OH}$ -групп на поверхности алмаза даже в условиях окисления сухой двуокисью углерода.

Большая роль поверхностных  $\text{OH}$ -групп в процессах каталитического окисления и водой и двуокисью углерода может быть иллюстрирована и следующим примером. Если заместить поверхностные  $\text{OH}$ -группы алмаза на метильные ( $\text{>C-CH}_3$ ) или водородные ( $\text{>C-H}$ ), то нарушится механизм каталитического действия ионов и процесс окисления будет сильно заторможен. Такой эффект мы наблюдали после обработки алмаза метаном (рис. 2, б). Хемосорбированный метан ингибирует дальней-

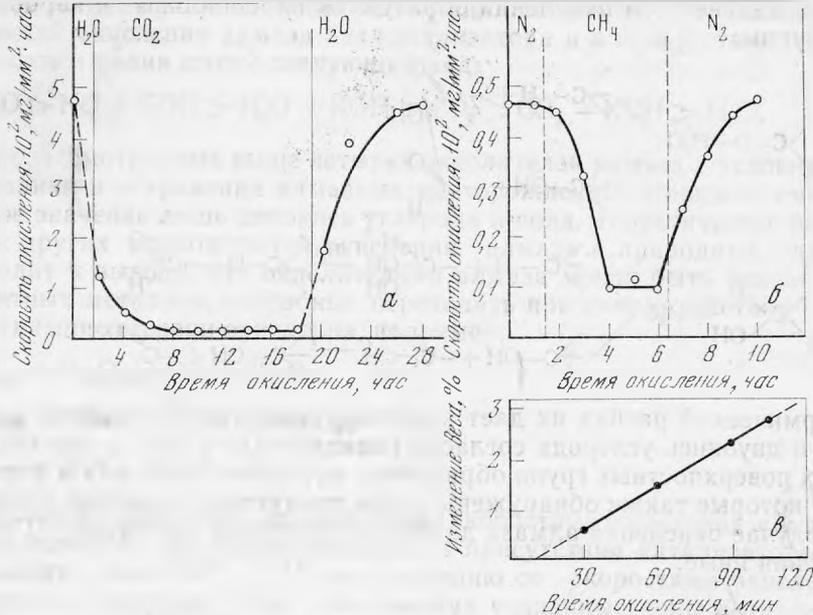


Рис. 2. Окисление алмаза в присутствии расплава гидроксида калия

*а* — последовательное окисление алмаза при 874° водяным паром, двуокисью углерода и снова водяным паром. Усредненные данные по пяти обломкам кристаллов природного алмаза;  
*б* — окисление алмаза водяным паром при 900° при использовании для продува системы азота, метана и снова азота. Усредненные данные по пяти октаэдрам алмаза;  
*в* — зависимость изменения веса алмаза от времени при окислении водяным паром при 710°. Усредненные данные по 5 кристаллам

шее окисление алмаза водяным паром, и, несмотря на то что вода в условиях окисления алмаза способна заместить любые поверхностные группы на гидроксильные, прежняя скорость окисления алмаза восстанавливается очень медленно — лишь через 4—5 часов после полного восстановления гидроксильного покрова поверхности.

Значение исходного химического состояния поверхности алмаза в процессе окисления подтверждается также и другими фактами. Например, при окислении пяти обломков кристаллов алмаза водяным паром в среде гидроксида калия при 710° была отмечена строго прямолинейная зависимость суммарной потери веса от времени (рис. 2, в). Однако экстраполяция ее к нулевым изменениям веса приводит не к нулю, а ко времени, равному 10 минутам, т. е. имеет место некоторый индукционный период, когда окисление алмаза практически не происходит. Это можно объяснить лишь тем, что в первые минуты взаимодействия алмаза с водяным паром происходит формирование поверхности, способной к дальнейшему окислению, поверхности, покрытой гидроксильными группами.

### Каталитические свойства ионов различных элементов в окислении алмаза водяным паром и двуокисью углерода

Поскольку поверхностные функциональные группы алмаза расположены в строгом соответствии с расположением свободных валентностей поверхностных атомов углерода на гранях каждого индекса (см. рис. 1), в каталитическое действие ионов металлов связано с образованием поверхностных комплексов алкоколятного ( $\rightarrow$  C—O—Me) или солеобраз-

ного  $\left( \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OMe} \end{array} \right)$  вида, то для проявления оптимального каталитиче-

ского эффекта необходимо определенное структурное соответствие типа поверхностного изоморфизма между размерами этих комплексов и меж-атомными расстояниями, задаваемыми решеткой алмаза.

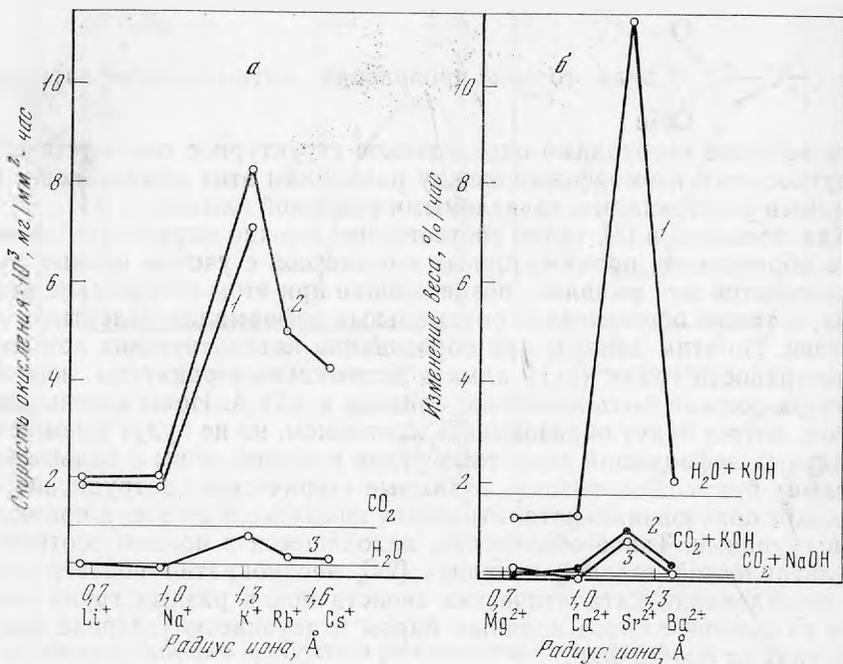
Как показано в [3], такое соответствие должно определять возможность образования промежуточных комплексов с учетом ионных радиусов элементов или выявлять возникающие при этом стерические затруднения, а также обеспечивать оптимальные деформации валентных углов и связей. По этим данным при образовании каталитических комплексов на поверхности грани {111} алмаза оптимальным радиусом иона-катализатора должна быть величина, близкая к 1,26 Å. Ионы с меньшим радиусом, хотя и будут образовывать комплексы, но не будут вызывать оптимальных деформаций валентных углов и связей, ионы с большими радиусами будут испытывать взаимные стерические затруднения, что помешает образованию каталитических комплексов со всеми поверхностными группами. Такое объяснение, находящееся в полном соответствии с мультиплетной теорией катализа [24], неоднократно подтверждалось при исследовании каталитических свойств ионов разных групп элементов в окислении алмаза водяным паром и двуокисью углерода при температурах от 600 до 980°.

При исследовании ионов щелочных металлов найдено [2, 3], что наибольшей каталитической активностью в окислении алмаза водой обладает ион калия (ионный радиус 1,33 Å), наименьшей — ионы лития и натрия (рис. 3, а). Этот вывод был подтвержден также и в работе [25]. По величине замедляющего действия в окислении алмаза двуокисью углерода ионы щелочных металлов располагаются в прямо противоположный ряд, т. е. величины каталитической активности и обратные величины отрицательной активности изменяются симбатно. Из рис. 3 также видно, что вся каталитическая активность определяется природой катиона, а не аниона (активности соответствующих гидроокисей и карбонатов при окислении алмаза водяным паром одинаковы).

Подобная картина наблюдалась и при окислении алмаза в присутствии щелочных расплавов-растворов окислов щелочноземельных элементов (~10 вес. % MeO + 90% NaOH или KOH). Наибольшей каталитической активностью обладает ион стронция (ионный радиус 1,20 Å), активность бария значительно ниже, а самая низкая — у ионов кальция и магния (рис. 3, б). Скорость окисления алмаза водяным паром оказалась на порядок выше скорости окисления двуокисью углерода.

В случае щелочных расплавов окислов редкоземельных элементов (~10% Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 90% KOH) наибольшую каталитическую активность в окислении алмаза проявил ион лантана (ионный радиус 1,22 Å); все остальные ионы, имеющие меньшие радиусы, показали меньшую активность (рис. 4, а). Различия в скорости окисления алмаза водяным паром и двуокисью углерода оказались значительно меньшими, чем в присутствии щелочных и щелочноземельных элементов, причем активность некоторых элементов (неодима, самария, европия, гольмия, иттербия) оказалась практически одинаковой и в том и в другом окислительном процессе.

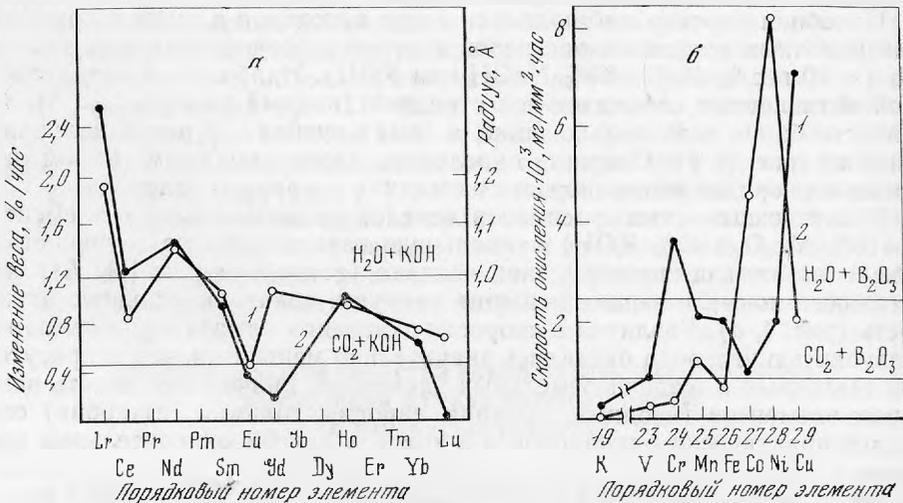
Активность щелочных расплавов окислов РЗЭ по сравнению с активностью самой гидроокиси калия значительно выше при окислении алмаза двуокисью углерода, чем водяным паром. В первом случае большинство элементов проявляет ускоряющее действие, и только самарий, гадолиний и лутеций замедляют окисление алмаза настолько, что даже ингибируют действие самой гидроокиси калия. Из неравномерности уменьшения каталитической активности в ряду РЗЭ с очевидностью следует,



**Рис 3. Каталитическое влияние ионов щелочных и щелочноземельных элементов на окисление алмаза**

*а* — окисление алмаза при 870°С водяным паром (1, 2) и двуокисью углерода (3) в присутствии расплавов гидроксидов (1) и карбонатов (2, 3) щелочных металлов. Усредненные данные по 5 мелким обломкам кристаллов якутских алмазов в 2—3 опыта;

*б* — окисление алмаза при 910°С водяным паром (1) и двуокисью углерода (2, 3) в присутствии расплавов-растворов оксидов щелочноземельных элементов (8—10 вес.%) в гидроксиде калия (1, 2) и гидроксиде натрия (3). Усредненные данные по 5 обломкам октаэдров якутских алмазов в 2—3 опыта



**Рис 4. Окисление алмаза водяным паром (1) и двуокисью углерода (2) в присутствии расплавов-растворов оксидов редкоземельных элементов (8—10 вес.%) в гидроксиде калия при 906° (а) и в присутствии расплавов оксидов переходных элементов в тетраборате натрия при 870° (б)**

Усредненные данные по 5 обломкам кристаллов алмаза в 2—4 опыта

что активность здесь определяется не только ионным радиусом, а также и другими факторами (изменением валентности в случае церия, изменением величины энергии стабилизации ионов и др.).

Находки кристаллов алмаза со следами растворения [26—28] свидетельствуют о том, что и в природных условиях происходили процессы окисления алмазного вещества, а окисляющими агентами, очевидно, были главным образом водяной пар и двуокись углерода. Ионы же элементов, входящих в состав кимберлитов, могли оказывать каталитическое влияние на этот процесс.

В работах [29, 30] изучалось поведение алмаза в расплавах кимберлитов, однако и в этих исследованиях не было изоляции расплава от воздуха. Поэтому и был сделан вывод об окисляющем действии расплавов кимберлитов. Однако исследования, проведенные в более строгих условиях, показали [31], что травление алмаза в контакте с твердым кимберлитом может происходить либо за счет влаги, имеющейся в кимберлитах, либо, если кимберлит находится в частично расплавленном состоянии, за счет восстановления ионов железа. Приведенные в табл. 1 данные также свидетельствуют о том, что никакого окисляющего действия на алмаз щелочные расплавы кимберлитов не оказывают.

Из полученных в наших работах данных об активности ионов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов следует, что эффект каталитического действия ионов сильно зависит от природы иона и природы окисляющего агента. Поэтому следовало ожидать, что и ионы других элементов, входящих в состав кимберлитов, могли влиять на окисление алмаза в природных условиях и обеспечивать заметные скорости этого процесса при температурах ниже  $1000^{\circ}$ .

Так как каталитической активностью в окислении алмаза водой и двуокисью углерода, как показано [2, 3], обладают именно ионы металлов, а не их соединения и кристаллы минералов, то при исследовании каталитических свойств тех или иных элементов, их соединений и минералов необходимо их перевести в состояние расплава или раствора в каком-либо жидком при данной температуре веществе.

Для исследования каталитических свойств окислов Fe, Ni, Cr, Mn, Co, V и других оказались весьма удобными сравнительно легкоплавкие борные стекла, представляющие собой растворы окислов в расплавленном тетраборате натрия. Как было показано [5], несмотря на тормозящее действие расплава  $B_2O_3$  на окисление алмаза водяным паром и двуокисью углерода по сравнению с действием ионов щелочных металлов, что согласуется с отмечавшимся ингибирующим действием бора на окисление алмаза кислородом [32], наблюдается значительная каталитическая активность борных стекол с ионами тяжелых металлов (рис. 4, б). Активность разных ионов оказалась различной. При этом максимальное каталитическое действие при окислении алмаза двуокисью углерода проявили ионы никеля, а при окислении водяным паром — ионы меди.

Однако возможности исследования каталитических свойств элементов в расплавах борных стекол ограничены, так как не могут быть изучены амфотерные элементы в анионном состоянии и не могут быть переведены в растворимое состояние силикатные минералы кимберлитов. Более универсальной системой оказались расплавы-растворы исследуемых веществ в гидроокисях щелочных металлов [11]. В расплавах гидроокисей щелочных металлов легко разлагаются и практически полностью растворяются кварц, силикаты, алюмосиликаты, титанаты, сульфиды и другие минералы:





При этом многие тугоплавкие окислы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.) дают легкоплавкие и легкорастворимые в гидроокиси соли щелочных металлов и переходят в истинный раствор. Ряд окислов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$  и др.) образуют высокодиспергированные гели и, по-видимому, также в некотором количестве переходят в истинный раствор, о чем свидетельствует рост каталитической активности с увеличением содержания окиси в расплаве до 6% [11]. Такой расплав-раствор представляет весьма удобную для исследований систему, так как в него можно ввести при 700—900° любые солеобразующие или кислотообразующие элементы и любые их смеси, а также растворить природные минералы и получить соответствующие им искусственные смеси элементов.

Среди изученных нами элементов были элементы, соединения которых составляют основную часть кимберлитов — это Ca, Mg, Al, Si, элементы, повышенное содержание которых характерно для минералов — включений в алмаз и минералов — спутников алмаза в алмазоносных кимберлитах (Cr, Fe, Mn, Ni) [33—36] и микроэлементы (Cr, Ni, Co, V, Mn, Cu), которые предложены в качестве индикаторов алмазоносности [37, 38]. Оказалось, что активность щелочных расплавов-растворов этих элементов сильно различается (рис. 5), но окисление алмаза водяным паром в присутствии практически всех элементов происходит с большей скоростью, чем окисление двуокисью углерода. При окислении как водой, так и двуокисью углерода зависимость изменения каталитической активности от порядкового номера элемента характеризуется двумя максимумами: на ионе хрома и ионе никеля (в среде расплавов-растворов в гидроокиси калия) или кобальта (в среде расплавов-растворов в гидроокиси натрия). Однако максимум на ионе хрома невысокий и наиболее выражен при окислении алмаза водяным паром.

Активность ионов кобальта и никеля значительно превышает активность других элементов, причем она зависит также и от природы щелочного металла; активность ионов кобальта оказалась в расплаве гидроокиси натрия в 10 раз выше, чем в расплаве гидроокиси калия, тогда как активность ионов никеля различается только в два раза (в этих же условиях). Заслуживает внимания и тот факт, что ионы кремниевой кислоты в гидроокиси калия замедляют окисление алмаза водяным паром по сравнению с действием самой гидроокиси калия, а ионы магния (в расплаве гидроокиси калия), кальция и титановой кислоты (в расплаве гидроокиси натрия) очень сильно замедляют процесс окисления двуокисью углерода.

Использование щелочных расплавов-растворов позволило изучить в одинаковых условиях активность в окислении алмаза минералов-спутников и соответствующих им искусственных композиций входящих в них элементов [11], а также образцов кимберлитов, взятых из разных участков месторождений. Каталитические активности некоторых искусственных композиций и естественных минералов оказались почти одинаковыми (рис. 6). Это показывает, что каталитические свойства некоторых минералов могут быть воспроизведены соответствующей смесью окислов.

В некоторых случаях ионы в смесях действуют неаддитивно (ср. рис. 5 и 6) [11]. Неаддитивность влияния ионов в смесях ярче всего проявилась в свойствах смеси окислов магния и кремния, соответствующей оливину-форстериту. В присутствии этой смеси двуокись углерода совершенно не действует на алмаз, тогда как в отдельности и гидроокись калия, и расплавы окиси магния и окиси кремния в гидроокиси калия проявляют отличную от нуля каталитическую активность (рис. 5). Следовательно,

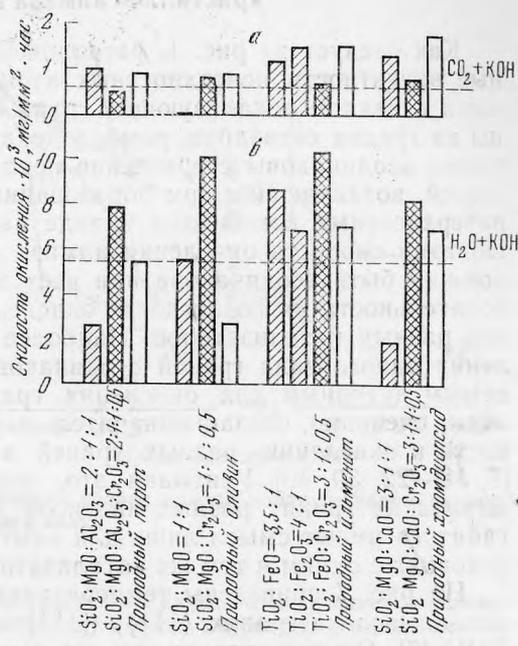
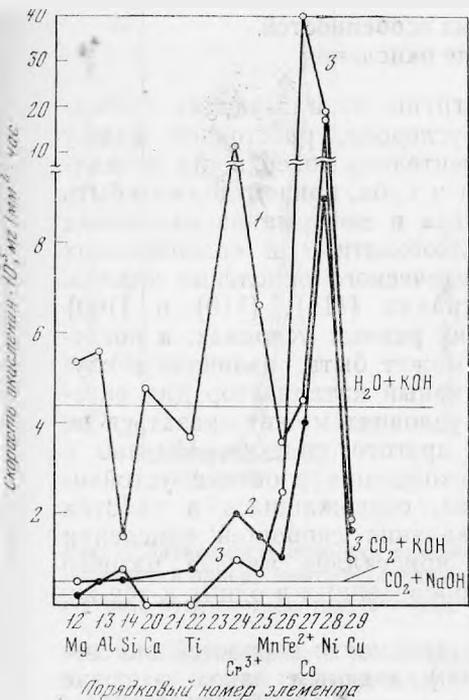


Рис. 5. Окисление алмаза при 900° водяным паром (1) и двуокисью углерода (2) в присутствии расплавов-растворов окислов редкоземельных элементов в гидроксиде калия (1,2) и гидроксиде натрия (3)

Усредненные данные по 5 октаэдрическим кристаллам алмаза в 2—4 опытах

Рис. 6. Окисление алмаза при 900° двуокисью углерода (а) и водяным паром (б) в присутствии расплавов-растворов (15 вес.%) в гидроксиде калия минералов-спутников алмаза и их искусственных аналогов

Усредненные данные по 5 кристаллам алмаза октаэдрического габитуса в 2—4 одночасовых опытах. Пироп, оливин, ильменит — из трубки «Удачная», хромдиопсид — из трубки «Загадочная»

взаимное влияние указанных ионов привело к отрицательному каталитическому эффекту — повышению устойчивости алмаза к действию двуокиси углерода.

Поскольку в литературе имеются сведения [33—36] о повышенном содержании хрома в минералах — включениях в алмаз, мы проверили влияние добавок окиси хрома к различным смесям окислов. Так, добавление окиси хрома к смеси окислов магния и кремния приводит к появлению каталитической активности, близкой к активности природного оливина (рис. 6). Добавление окиси хрома к смесям, соответствующим пиропу, ильмениту и хромдиопсиду, уменьшало активность этих смесей в окислении алмаза двуокисью углерода; в окислении алмаза водяным паром все смеси с добавками окиси хрома проявили максимальную активность. Искусственная смесь с трехвалентным железом, соответствующая ильмениту, проявила такую же каталитическую активность, что и природный ильменит при окислении алмаза двуокисью углерода и водяным паром. Кимберлиты в целом также оказались каталитически активными в окислении алмаза, причем некоторые образцы из разных участков трубки «Мир» проявляли в 2—3 раза большую активность, чем чистая гидроксид калия, другие же оказались менее активными по сравнению с КОН<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> В этой части работы принимал участие А. Н. Пушкин.

Как следует из рис. 1, расположение групп, локализирующих свободные валентности поверхностных атомов углерода, расстояние между ними и наклон локализирующих групп относительно поверхности различны на гранях октаэдров, ромбододекаэдра и куба, причем должны быть также неодинаковы стерические препятствия и деформации валентных связей, возникающие при образовании алкоголятных и солеобразных поверхностных комплексов в ходе каталитического окисления алмаза. Поэтому скорость окисления алмаза на гранях  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{100\}$  должна быть неодинакова при всех прочих равных условиях, а последовательность их по легкости окисления может быть различной в случае разных катализаторов. Наиболее активный катализатор для окисления одного вида граней в одинаковых условиях может оказаться не самым активным для окисления граней другого индекса. Именно с этим, очевидно, связаны значительные расхождения в оценке устойчивости к окислению разных граней алмаза, содержащиеся в работах [7, 18—22, 39, 40]. Учитывая это, сопоставления скоростей окисления алмаза на гранях разных индексов или кристаллов алмаза разного габитуса имеют смысл лишь для опытов, проведенных в одних и тех же условиях с одним и тем же катализатором.

На рис. 7 приведены температурные зависимости скоростей окисления алмаза на гранях  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{100\}$  водяным паром в среде КОН [7]. Опыты проводились на тонких пластинках алмаза, вырезанных в соответствующих направлениях, поэтому полученные значения скоростей свойственны именно указанным граням. Из приведенных данных видно, что ниже  $600^\circ$  скорость окисления уменьшается в ряду  $\{100\} > \{111\} > \{110\}$ , а при температурах  $600\text{—}800^\circ$  — в ряду  $\{111\} > \{100\} > \{110\}$ .

Однако из этих данных вовсе не следует, что при температурах выше  $600^\circ$  во всех случаях октаэдрические грани алмаза растворяются быстрее, чем грани куба и ромбододекаэдра. В табл. 2 приведены скорости окисления кристаллов алмаза разного габитуса с другим катализатором ( $15\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 85\% \text{ КОН}$ ), из которых видно, что по уменьшению скорости окисления алмаза разные грани располагаются совсем в другой ряд:  $\{100\} > \{110\} > \{111\}$ . Кривогранные кристаллы ромбододекаэдрического габитуса в этом ряду занимают место между алмазами кубического и октаэдрического габитуса.

Из данных табл. 1 видно, что скорость окисления обломков алмаза, ограниченных поверхностями скола, при всех прочих равных условиях выше в 10—15 раз, чем скорость окисления целых октаэдрических кристаллов. Скорость окисления мелких ( $\sim 0,5$  мм) в 15 раз выше, чем более крупных кристаллов (2—3 мм); скорость окисления кристаллов с развитой в результате предварительного окисления поверхностью в 3—4 раза выше, чем гладкогранных кристаллов. Например, средняя скорость окисления 5 гладкогранных октаэдров водяным паром при  $900^\circ$  в среде КОН в первые 5 часов составляла величину  $5 \text{ мг/мм}^2 \cdot \text{ч}$ , а через 30 часов окисления возросла до  $12 \text{ мг/мм}^2 \cdot \text{ч}$ .

Следовательно, различия в поверхностных химических свойствах у кристаллов разного габитуса и граней разных индексов четко проявляются в процессах каталитического окисления алмаза. Однако все особенности окисления алмазов нельзя объяснить лишь этими различиями в химических свойствах поверхностей, связанными с кристаллоструктурными факторами. На скорость окисления алмаза могут влиять также различные дефекты кристаллической решетки, примеси и включения в алмазе, характер и распределение примесей и другие эндогенные факторы.

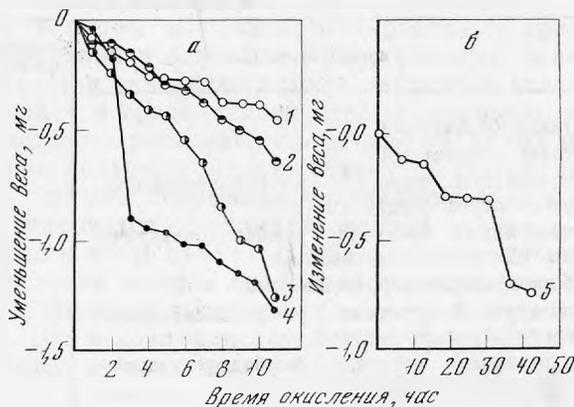
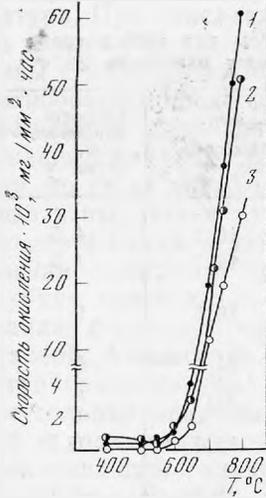


Рис. 7. Зависимость скорости окисления разных граней алмаза водяным паром от температуры в присутствии расплава гидроксида калия

1 — грань {111}, 2 — грань {100}, 3 — грань {110}

Рис. 8. Неравномерность уменьшения веса кристаллов алмаза в ходе окисления водяным паром в среде гидроксида калия при 920° (а) и сухой двуокисью углерода без катализатора при 860° (б)

1 — октаэдр I разновидности типа Ia; 2 — куб II разновидности типа Ia+Iв; 3 — куб IV разновидности типа Ia+Iв; 4 — октаэдр I разновидности типа Ia+III; 5 — обломок октаэдра I разновидности. Серия опытов а проведена в платиновом реакторе, серия б — в серебряном реакторе

Очевидно, именно с наличием зонально расположенных примесей можно связать скачкообразные изменения скорости окисления некоторых кристаллов алмаза (рис. 8) в серии последовательных опытов, проведенных при постоянных условиях. Так, для кристалла октаэдра I разновидности типа Ia+III (кривая 4 на рис. 8, а) характерно резкое уменьшение веса на третьем часе окисления, что сопровождалось появлением канала вытравливания на кристалле. Подобная неравномерность окисления алмазов по поверхности наблюдалась и для других кристаллов. Сильное влияние примесей на скорость окисления на примере синтетических алмазов показано и в [41, 42].

С повышенной концентрацией примесей в кристаллах кубического габитуса (IV разновидности) и их неравномерным распределением по кристаллу можно, по-видимому, связать, как показано в работе [8], более высокие скорости окисления некоторых кубических кристаллов (рис. 8, а, кривая 3) и образование глубоких кружевообразных каверн травления, отличающихся от скульптур травления кристаллов других габитусов.

Проявлением индивидуальных особенностей кристаллов алмаза, связанных с наличием определенных примесей, можно объяснить аномальный ход изменения скорости окисления при повышении температуры, который наблюдался для некоторых кристаллов [8]. Например, отрицательный температурный ход окисления может быть связан с ингибированием процесса примесями, освобождаемыми при окислении алмаза.

Скорости окисления алмазов разного габитуса водяным паром при 900° в среде 15%-ного раствора-расплава Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидроокиси калия. Время окисления 28 ч

Габитус, цвет	Характеристика образца		Скорость окисления, ×10 <sup>3</sup> , мг/мм <sup>2</sup> ·ч
	Разновидность по Орлову [26]	Исходный вес, мг	
Октаэдр, бесцветный	I	16,2	4,5
Октаэдр, бесцветный	I	14,7	4,9
Кривогранный кристалл ромбододекаэдрического габитуса, бесцветный	I	16,5	9
Кривогранный кристалл ромбододекаэдрического габитуса, бесцветный	I	24,5	5
Куборомбододекаэдр, бесцветный	I	27,7	6
Кривогранный кристалл ромбододекаэдрического габитуса, бесцветный	I	15,7	6,5
Кривогранный кристалл ромбододекаэдрического габитуса, бесцветный	I	24,6	7,7
Октаэдр, бесцветный	I	26,0	6,5
Кривогранный кристалл ромбододекаэдрического габитуса, бесцветный	I	19,0	6,5
Кривогранный кристалл ромбододекаэдрического габитуса, бесцветный	I	15,2	7,0
Кривогранный кристалл ромбододекаэдрического габитуса, дымчато-коричневый	I	14,6	7,0
Тетрагексаэдр, оливково-зеленый	II	15,4	7,0
Куб, оливково-зеленый	II	10,1	8,4
Куб, желто-зеленый	II	16,0	10
Куборомбододекаэдр, бесцветный	II	12,4	9
Куб, серый	IV	8,0	15

### Влияние природы окислителя и катализатора на изменение поверхностных скульптур и габитуса кристаллов алмаза в ходе окисления

Природа окислительной среды и катализатора сильно влияет не только на скорость окисления алмаза, но и на характер изменения поверхностных скульптур и габитуса кристаллов в ходе их окисления. Конечно, на все это влияют и исходные морфологические особенности, дефекты решетки и примеси, но главными внешними действующими факторами является природа окислителя и катализатора.

Как было показано в работах по окислению алмаза лаборатории органического катализа МГУ, путем варьирования условий процесса и прежде всего природы окислителя и катализатора могут быть воспроизведены многие виды поверхностных скульптур «растворения», наблюдавшиеся на природных алмазах, а также может быть осуществлен переход от кристаллов октаэдрического габитуса к кривогранным кристаллам ромбододекаэдрического габитуса. Наиболее существенное значение при достижении того или иного результата здесь имеет варьирование природы катализатора. Поэтому подбор селективного катализатора является ключом к сознательному получению тех или иных скульптур поверхности и изменений габитуса кристаллов алмаза.

Наиболее распространенным видом поверхностных скульптур, образующихся на гранях {111} при окислении алмаза в различных условиях, являются положительно ориентированные (параллельно ребрам октаэдра) треугольные впадины. Природа окислителя и катализатора сильно влияет на вид этих скульптур, меньшее значение имеет темпе-

ратура. При окислении алмаза водяным паром в среде КОН образуются крупные по размеру четко ограненные неглубокие треугольные впадины с плоским дном. При этом если на исходных гранях имеются обратноориентированные треугольные впадины, то они постепенно превращаются в шестигранные, а затем в прямоориентированные треугольные впадины. В ходе окисления в основном растут размеры впадин, но не их число и глубина. При окислении алмаза двуокисью углерода в отсутствие катализатора и в среде гидроокисей и карбонатов натрия и калия, а также в растворах-расплавах окиси железа, хрома и магния происходит образование большого числа мелких развитых в глубину треугольных впадин, сплошь покрывающих поверхность кристалла, благодаря чему она становится грубоматированной и непрозрачной. Аналогично действуют и ионы никеля и кобальта в расплаве тетрабората натрия. При окислении алмаза окисью азота образуются треугольные впадины в виде отрицательных пирамид с острой вершиной и гладкими стенками [8, 10]; в ходе окисления преимущественно увеличиваются размеры пирамид, а не их число, благодаря чему при распространении их на всю поверхность грани образуются бугорки растворения.

Образование положительно ориентированных треугольных впадин и шестиугольных фигур травления в различных условиях окисления октаэдрической грани алмаза неоднократно наблюдалось ранее [18, 43, 44]. В работах [21—23, 43] имеется подробное описание таких скульптур, а в [45, 46] дается классификация разных видов положительно ориентированных впадин.

В зависимости от природы окислителя и катализатора могут быть получены в ходе окисления или сравнительно гладкие блестящие прозрачные поверхности, или грубоматированные («ежевидные») молочно-белые непрозрачные поверхности. Поверхности первого рода образуются, когда травление происходит с образованием неглубоких треугольных впадин, которые в ходе окисления разрастаются, сливаясь и занимая всю поверхность, т. е. происходит практически послойное снятие алмазного вещества. Поверхности второго рода образуются при развитии массы мелких треугольных впадин вглубь, причем получают отрицательные пирамиды со ступенчатыми стенками или же шестиугольные колодцы, а также бугорки растворения и остроугольные выступы. Развитие отдельных шестигранных колодцев растворения с гладкими стенками и плоским дном и колодцев с неровными моховидными стенками удалось наблюдать при окислении алмаза октаэдрического габитуса кислородом в расплаве марганцевого борного стекла, причем они развивались только от ребер кристалла, но не образовывались на гранях.

При окислении ромбододекаэдрических алмазов отмечено образование дискообразных скульптур, каверн и округлых ямок. На кристаллах кубического габитуса при окислении развиваются четырехугольные впадины, а также образуются бесформенные глубокие каверны и кружевообразные выступы.

Что касается изменения габитуса кристаллов в ходе окисления, то в некоторых случаях при действии двуокиси углерода и окиси азота при небольших скоростях окисления были получены на кристаллах октаэдрического габитуса элементы граней тригон-триоктаэдров, замещающих ребра октаэдра в виде перпендикулярно исштрихованных полосок. Появление таких граней отмечено и в работах [17, 18, 20]. При длительном последовательном окислении алмаза водяным паром в присутствии катализаторов, вызывающих послойное удаление алмазного вещества, отмечен постепенный переход от кристаллов октаэдрического габитуса к кривограмным кристаллам ромбододекаэдрического габитуса после 10—20%-ной потери веса (рис. 9,  $a—z$ ). При дальнейшем

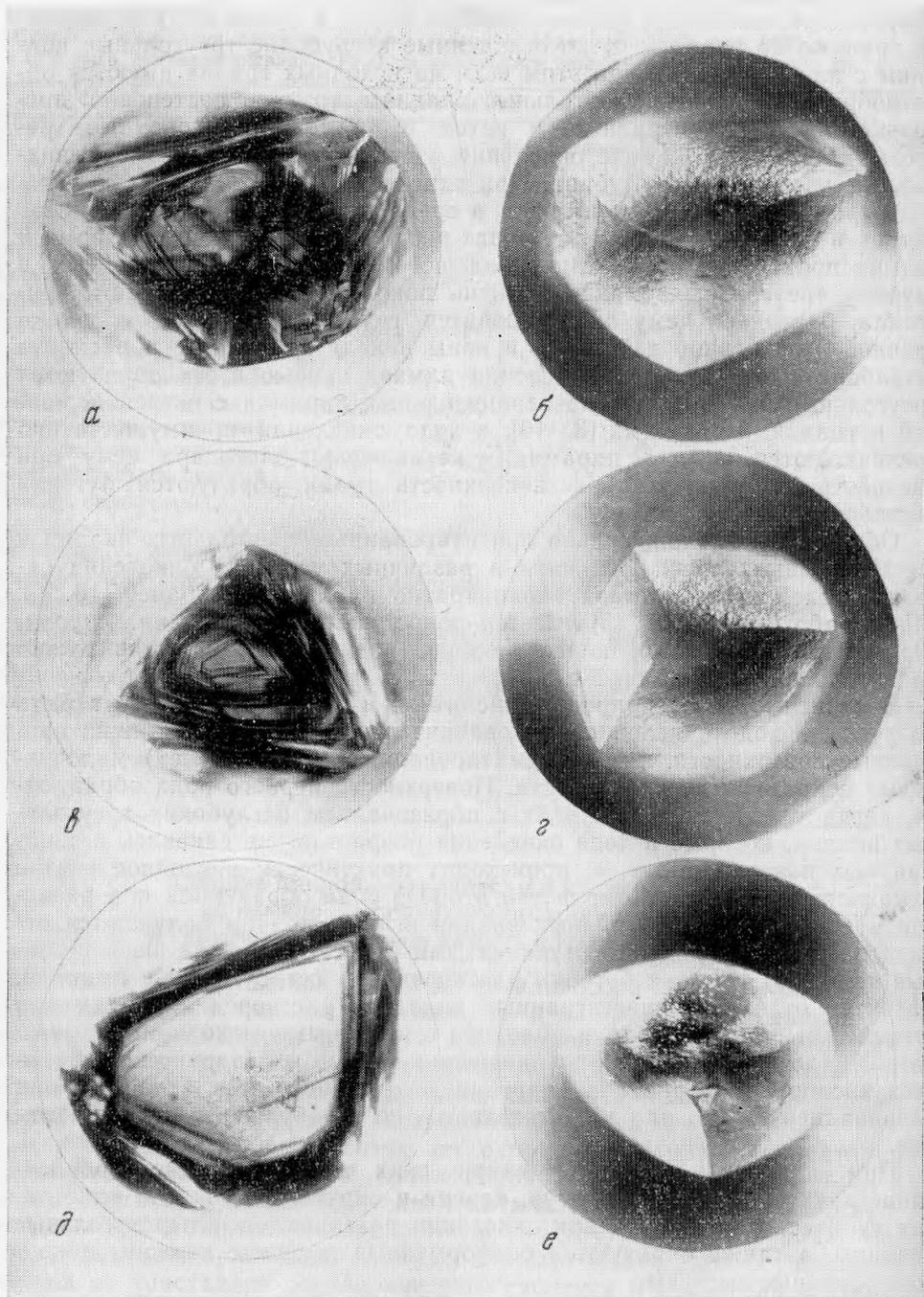


Рис. 9. Превращение октаэдрических кристаллов алмаза в кривоугонные кристаллы ромбододекаэдрического габитуса в ходе окислительного растворения водяным паром в щелочных расплавах окислов металлов при  $900^{\circ}$ , увел. 23

*a* — исходный кристалл, 11,02 мг, «Удачная»; *б* — после потери веса 21,6%; *в* — исходный кристалл, 6,85 мг, «Удачная»; *г* — после потери веса 26,6%; *д* — исходный кристалл (двойник шпинелевого типа), 6,99 мг, «Удачная»; *е* — после потери веса 71%; *ж* — исходный кристалл, 10,11 мг, «Удачная»; *з* — после потери веса 67,4%; *и* — исходный кристалл, 7,48 мг, «Удачная»; *к* — после потери веса 66,6%

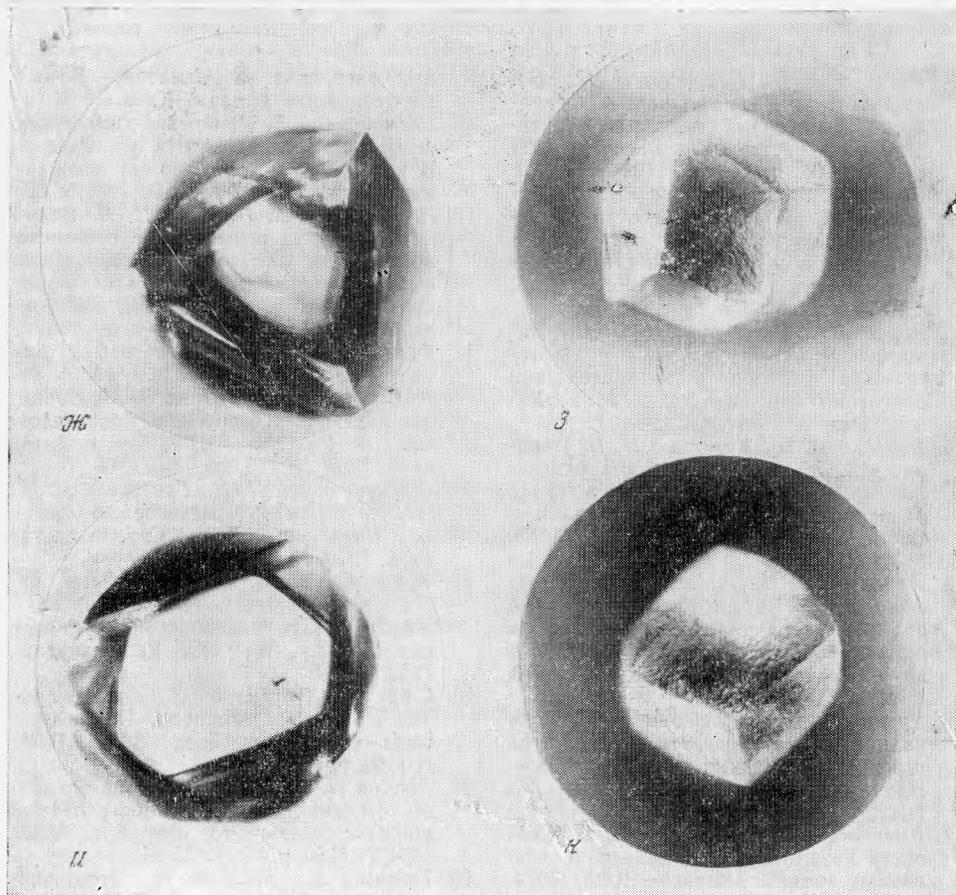


Рис. 9. (окончание)

окислении происходило уменьшение кривизны граней (рис. 9, а—г). Морфологические особенности (габитус, поверхностные скульптуры) полученных кристаллов и природных ромбододекаэдров растворения оказались близкими.

Приведенные данные о влиянии различных элементов на окисление алмаза водой и двуокисью углерода при повышенных температурах свидетельствуют о том, что и в природных условиях растворение алмаза могло происходить как каталитический окислительный процесс с участием ионов элементов, входящих в состав кимберлитов. Учитывая каталитический характер процессов окислительного растворения алмаза и теоретическую возможность обращения многих каталитических процессов в положение, близкое к равновесию, можно предположить принципиальную возможность обратимости и процесса окисления алмаза. Следовательно, в условиях, близких к равновесию процессов окисления, когда выполняется принцип макрообратимости процессов, алмаз мог расти при взаимодействии с окисью углерода и другими легкоподвижными углеродистыми соединениями, причем активными для процессов роста должны быть (согласно этому же признаку) те же катализаторы, что и для процесса окисления. С этим, по-видимому, и связаны наблюдаемые корреляции между каталитической активностью хрома и некоторых других элементов в окислении алмаза и критериями алмазоносности.

1. Руденко А. П., Кулакова И. И., Баландин А. А. Роль гидроокисей и карбонатов щелочных металлов в окислительном растворении алмаза.—ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 1169—1172.
2. Руденко А. П., Кулакова И. И., Баландин А. А. Каталитическая активность ионов щелочных металлов в окислительном растворении алмаза.—Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 275—282.
3. Руденко А. П., Кулакова И. И., Баландин А. А. Структурные и энергетические факторы в каталитическом окислении алмаза.—Вестн. МГУ. Химия, вып. 5, 1967, с. 105—117.
4. Руденко А. П., Кулакова И. И. Влияние температуры на скорость окисления алмаза водяным паром в среде расплавленной гидроокиси калия.—Вестн. МГУ. Химия, вып. 2, 1969, с. 39—42.
5. Кулакова И. И., Руденко А. П., Вязьмина Е. Н. Каталитическое действие борных стекол тяжелых металлов на окисление алмаза водяным паром и двуокисью углерода.—ЖФХ, 1970, т. 44, с. 2541—2544.
6. Руденко А. П., Кулакова И. И. Роль калия в алмазности кимберлитов и износе алмазных инструментов.—Науч.-техн. реф. сб. Алмазы. М.: НИИМАШ, 1973. Вып. 5.
7. Кулакова И. И., Руденко А. П. Скорости каталитического окисления различных граней алмаза.—ЖФХ, 1974, т. 48, с. 880—883.
8. Штурман В. Л., Кулакова И. И., Руденко А. П., Патрикеев А. В. Окисление алмаза окисью азота.—Вестн. МГУ. Химия, вып. 5, 1974, с. 601—605.
9. Руденко А. П., Штурман В. Л., Кулакова И. И. Исследование физико-химических свойств алмаза методом окислительного растворения.—Тезисы докл. III Всесоюз. совещ. по геологии и прогнозированию месторождений алмазов (г. Мирный, июль 1974 г.). М., 1974, с. 56—57.
10. Штурман В. Л., Кулакова И. И., Патрикеев А. В., Руденко А. П. Изучение люминесценции алмазов в ходе их окислительного растворения.—РЖХ, 1974, 20Б504.
11. Штурман В. Л., Кулакова И. И., Руденко А. П. Каталитическое влияние элементов, входящих в состав кимберлитов, на окисление алмаза водяным паром и двуокисью углерода.—Вестн. МГУ. Химия, 1975, вып. 3, с. 347—351.
12. Thomas J. M., Evans E. L. Surface of diamond: a review.—Diamond Rev., 1975, 2—8.
13. Bansal R. C., Vastola R. J., Walker P. L. Kinetics of chemisorption of oxygen on diamond.—Carbon, 1972, v. 10, N 4, p. 443.
14. Шило А. Е., Малоголовец В. Г., Емельянов Б. М. Взаимодействие силикатных расплавов с алмазом.—В кн.: Синтетические алмазы. Киев, 1972.
15. Глембоцкий В. А. Физико-химические особенности поверхности алмаза.—В кн.: Обогащение полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 80.
16. Алексеев В. С., Пласкин И. Н. Влияние некоторых реагентов на состояние поверхности алмазов при извлечении физико-химическим методом обогащения.—Научные доклады высшей школы. Горное дело, 1958, № 4, с. 219.
17. Ферман А. Е. Кристаллография алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
18. Кухаренко А. А., Титова В. М. Новые данные по растворению кристаллов алмаза.—Учен. зап. ЛГУ. Сер. естеств. наук, 1957, № 215, вып. 8, с. 108.
19. Шафрановский И. И., Григорьев Д. П. Новые опыты по растворению алмаза.—Учен. зап. ЛГУ. Сер. естеств. наук, 1949, № 88, с. 133.
20. Рундквист Д. В. Новые опыты по оплавлению алмаза.—В кн.: Кристаллография (Тр. Федоровской науч. сессии 1951 г.). М.; Л.: Углетехиздат, 1952, с. 197.
21. Omar M., Pandya N. S., Tolansky S. The etching of diamond. Octahedron faces.—Proc. Roy. Soc., A225, 1954, N 1160, p. 33.
22. Pandya N. S., Tolansky S. The etching of diamond. Cleavage, dodecahedron and cube faces.—Proc. Roy. Soc., A225, 1954, N 1160, p. 40.
23. Tolansky S., Patel A. R. Rectilinear etch pits on diamond.—Phil. Mag., Ser. 8, 1957, v. 2, N 20, p. 1003.
24. Баландин А. А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М.: Наука, 1968.
25. Карклина М. И., Маслоковец Ю. П. К вопросу о травлении алмаза.—ДАН СССР, 1968, т. 183, с. 1311.
26. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973.
27. Орлов Ю. Л. Морфология алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
28. Гневушев М. А. О следах травления на гранях алмаза.—Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, сер. 2, ч. 85, № 3, 1956.
29. Нардов В. В. Фотограммы кристаллов алмаза, протравленных в расплавах кимберлитов.—Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, сер. 2, ч. 87, № 5, 1958.
30. Frank F. C., Puttick K. E. Etch pits and trigons on diamond.—Phil. Mag., 1958, v. 3, N 35, p. 1273.
31. Harries J. W., Vance E. R. Studies of the reaction between diamond and heated kimberlite.—Contr. Miner. Petr., 1974, v. 47, p. 237.
32. Simons E. L., Cannon P. A means of increasing the oxidation resistance of diamond.—Nature, 1966, v. 216, N 5031, p. 90.
33. Соболев Н. В., Лаврентьев Ю. Г., Похиленко Н. П., Усова Л. В. Минералогические критерии оценки алмазности кимберлитов.—Тезисы докл. III

- Всесоюз. совещ. по геологии и прогнозированию месторождений алмазов (г. Мирный, июль, 1974 г.). М., 1974, с. 36.
34. Meyer H. O. A., Boyd F. R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1972, v. 36, N 11, p. 1255.
35. Сарсадских Н. Н. Минералогические критерии алмазоносности кимберлитов.—Тезисы докл. III Всесоюз. совещ. по геологии месторождений алмазов (г. Мирный, июль 1974 г.). М., 1974, с. 39.
36. Харьков А. Д., Маковская Н. С. О содержании хрома и титана в гранатах из включений ультраосновных пород в кимберлитах Якутии.—*Геохимия*, 1973, № 2, с. 224.
37. Бородин Л. С., Лапин А. В., Пятенко И. К. Петрология и геохимия даек щелочно-ультраосновных пород и кимберлитов. М.: Наука, 1976.
38. Томановская Ю. И. Геохимические особенности кимберлитов сибирской платформы.— В кн.: Минералогия, геохимия и прогнозирование алмазных месторождений. Л., 1974, с. 28.
39. Phaal C. Surface studies of diamond.—*Ind. Diamond Rev.*, 1965, v. 25, N 300, 486.
40. Patel A. R., Agarwal M. K. Studies on etch rates of different faces of natural diamonds.—*Ind. Diamond Rev.*, 1966, v. 26, N 309, p. 334.
41. Отопков П. П., Сенчаков А. И. Влияние примесей на окисление алмазов.— В кн.: Алмазы. М., НИИМАШ, 1969, вып. 5, с. 9.
42. Федосеев Д. В., Успенская К. С. Окисление алмаза (обзор).— В кн.: Синтетические алмазы. Киев, 1977.
43. Tolansky S. *Physikal properties of diamonds*. Oxford, Clarendon press, 1955.
44. Patel A. R., Patel S. M. Characteristic etch patterns on {111} faces of diamond.—*Acta crystallogr.*, A29, 1973, N 5, p. 571.
45. Omar M., Kenavi M. The etching of diamonds by low pressure oxygen.—*Phil. Mag.*, 1957, v. 2, N 19, p. 859.
46. Williams A. F. *The genesis of the Diamond*. London, 1932.