

Таблица 2

Допустимые температурные пределы образования алмазов из различных исходных веществ

Исходный углерод	Преобладающий компонент системы	Температурный предел (в °C) образования изотопно-тяжелых алмазов ($\delta C_{\text{ср}}^{13} = -0,6\%$)	Температурный предел (в °C) образования изотопно-легких алмазов ($\delta C_{\text{ср}}^{13} = -2,2\%$)
Карбонатный углерод ($\delta C^{13} = -0,1\%$)	CO_3^{2-} CO_2 CO	~ 640 ~ 650 Невозможно	~ 25 Невозможно »
Эндогенный углерод ($\delta^{13} = -0,7\%$)	CO_2 $\text{C}_{\text{ггп}}$ CO	При любой $t > 800$ » » $t > 100$ » » $t > 900$	» » »
Графит, органогенный углерод ($\delta C^{13} = -2,5\%$)	C_5H_{12} ($\text{C}_{\text{орг}}$) $\text{C}_{\text{ггп}}$ CO_2 CO	~ 60 Невозможно » ~ 270	При любой $t > 300$ » » $t > 100$ » » $t > 560$ » » $t > 900$
Метан осадочный ($\delta C^{13} = -4,5\%$)	CH_4 CO	~ 50 ~ 125	~ 140 ~ 250

только из различных форм эндогенного углерода ($\delta C^{13} = -0,7\%$). Алмазы, обогащенные легким изотопом (с условной средней величиной $\delta C^{13} = -2,2\%$), очевидно, имеют своим источником углерод графитов соответствующего изотопного состава.

Важно отметить, что никакие вариации температурных условий или компонентного состава не могут привести к формированию изотопно-тяжелых ($\delta C_{\text{ср}}^{13} = -0,6\%$) и изотопно-легких ($\delta C_{\text{ср}}^{13} = -2,2\%$) алмазов из единого исходного углерода. Поскольку среди окрашенных разновидностей алмазов встречаются как те, так и другие формы, это означает, что источником окрашенных алмазов даже в пределах одной трубки взрыва (например, «Мир»), служил углеродистый материал различной природы. В этом состоит существенное отличие окрашенных алмазов от бесцветных кристаллов.

Таким образом, рассмотрение изотопных данных приводит к выводу, что бесцветные алмазы образуются из единого или во всяком случае хорошо гомогенизированного исходного углерода. Напротив, условия кристаллизации окрашенных алмазов таковы, что в процесс алмазообразования включаются весьма разнородные источники углерода. Чтобы уяснить, каким образом эти условия оказывают влияние на окраску алмазов, необходимо далее остановиться на возможном механизме окрашивания алмазов.

Природа окраски алмазов

Окраска кристаллов, как известно, обусловлена поглощением электронов фотонов, энергия которых отвечает длинам волн видимой части спектра. В соответствии с зонной теорией, распределение энергии электронов в кристаллах образует валентную заполненную зону и зону проводимости (пустую в диэлектриках типа алмаза). Поглощение фотона в основном состоянии происходит, если его энергия: $h\nu > E_g$, где E_g — ширина запрещенной зоны, или энергия, необходимая для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости, т. е. в свободное состояние.

Ширина запрещенной зоны алмаза $E_g = 5,6$ эв [44]. Связь между E_g (в эв) и длиной волны света, квант которого отвечает этой величине,

дается соотношением: $\lambda = 1,24 \cdot 10^4 / E_g$ Å. Край области ультрафиолетового излучения соответствует $\lambda = 3900$ Å, т. е. 3,2 эв. Таким образом, в основном состоянии алмазы прозрачны не только для видимого света, но и для ультрафиолетового излучения.

Кристаллы, энергия запрещенной зоны которых больше энергии фотонов видимого света, бесцветны. Но если в кристалле имеются примеси или другие несовершенства, в запрещенной зоне возникают локальные уровни энергии, и становится возможным поглощение фотонов с меньшим $h\nu$. Наиболее распространенной причиной образования локальных электронных уровней в кристаллах являются атомы химических примесей. Но центрами захвата могут служить также структурные дефекты в кристаллах, связанные со смещением атомов в междоузлия и разрыхлением решетки.

Алмазы, граница поглощения которых отвечает основному состоянию $E_g = 5,6$ эв (2200 Å), редки. Они бесцветны и не люминесцируют. Значительно чаще встречаются кристаллы, поглощающие в ультрафиолетовой части, главным образом в области 2850—3000 Å. Они также бесцветны. В видимой части спектра поглощения окрашенных алмазов присутствуют две характерные полосы: около 4152 и 5033 Å с примыкающими к ним с коротковолновой стороны группами эквидистантно (соответственно через 0,04—0,08 эв) расположенных линий. Эти же полосы с линиями, примыкающими с длинноволновой стороны, обуславливают голубую и желто-зеленую люминесценцию алмазов [15]. В первом приближении можно считать, что цвет и интенсивность окраски определяются величиной и интенсивностью поглощения в этих сериях [38].

В геологической литературе окраска алмазов почти всегда рассматривается как результат присутствия химических примесей (Fe, Ti, Cr и т. д.). Соответствующим образом ориентированы и исследования природы окраски. Например, М. А. Гневушев с соавторами [14], изучившие спектры поглощения якутских алмазов в связи с составом химических примесей, нашли, что окраска желтых и зеленовато-желтых кристаллов, имеющих в спектре поглощения линии 415, 450, 480 нм, обусловлена присутствием трехвалентного железа. В других образцах, имеющих помимо максимума в области 450—480 нм линию при 640 нм, хромофором предположительно служит титан. Делались попытки установить корреляцию между окраской алмазов и концентрацией некоторых элементов в кимберлитах, например Ti [24].

Однако во многих случаях в окрашенных алмазах не удалось установить примеси, которые могли бы служить хромофорами. Это обстоятельство, а также необъяснимая какими-либо химическими примесями специфичность изотопного состава окрашенных алмазов заставляют предположить, что наличие примесей является не единственной, а возможно, и не главной причиной окраски природных алмазов.

Как упоминалось, локальные уровни могут создаваться не только атомами примесей, но и вообще нерегулярностями кристаллической решетки. Известны многочисленные примеры, когда бесцветные алмазы приобретали окраску под действием жесткого облучения. Это явление было установлено еще Рентгеном и Круксом. Дегдейл [37], облучая алмазы пучком электронов с энергией 3 Мэв, получил голубую окраску. Гамильтон с соавторами [43] при облучении дейтронами 20 Мэв и α -частицами 40 Мэв и Принсгейм [47] при облучении быстрыми нейтронами наблюдали появление зеленой окраски. Под действием γ -излучения 0,8 $\cdot 10^9$ рентген, источником которого служил радиоактивный кобальт, цвет алмаза был изменен от бледно-желтого до голубовато-зеленого [35]. Г. О. Гомон [16] облучал протонами 14,5 Мэв в циклотроне бесцветный кристалл и получил пигментацию густо-коричневого цвета. В. И. Спицин с соавторами [28] исследовали спектры поглощения окрашенных якутских алмазов, облученных в ядерном реакторе потоком $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтронов/см²·сек в течение