

Akademiya Nauk SSSR
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Ocherki

ОЧЕРКИ

СОВРЕМЕННОЙ *Sovremennoy*
ГЕОХИМИИ *Geo khimii*

И АНАЛИТИЧЕСКОЙ *i Analiticheskoy*
ХИМИИ *Khimii*

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1972

NOV 19 1973

E. M. Galimov

Э. М. ГАЛИМОВ

Proiskhozhdenie Okrashchenn'kh Almazov

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОКРАШЕННЫХ АЛМАЗОВ

Окрашенные алмазы являются относительно малораспространенной разновидностью этого минерала, представленной, за редким исключением, мелкими кристаллами несовершенной формы, имеющими цвета неблагоприятных оттенков, часто непрозрачными. Постановка вопроса о происхождении именно окрашенных разновидностей алмазов вызвана тем, что их углерод имеет необычный изотопный состав. Этот факт должен найти свое место в рамках общего представления о происхождении природных алмазов.

Привлечение изотопного анализа углерода, несомненно, открыло новые аспекты геохимии алмаза. Это впервые было сделано А. П. Виноградовым и его сотрудниками в серии работ [7—9]. Ранее имелись лишь отдельные определения изотопного состава алмазов, выполненные Г. Крейгом [20] и Ф. Викманом [50]¹.

Наиболее примечательно постоянство изотопного состава алмазов из различных районов мира. Определения, выполненные на бесцветных кристаллах, показали, что углерод алмазов характеризуется средней величиной $\delta C^{13} = -0,6\%$ при величине стандартного отклонения всего $\pm 0,15\%$.

А. П. Виноградов [9] и О. И. Кропотова [21], исследовавшие помимо алмазов другие формы углерода кимберлитов, установили, что изотопный состав углерода углекислоты, выделенной из кимберлитов кислотной обработкой ($\delta C^{13} = -0,68\%$), находится в полном соответствии с изотопным составом алмазов ($\delta C^{13} = -0,71\%$) из тех же трубок. Аналогичный изотопный состав имел графит из ультраосновной породы: $\delta C^{13} = -0,65\%$ [9, 30]. Это позволило рассматривать графит ультраосновных пород мантии, а также эндогенную углекислоту в качестве исходного углерода алмазов.

Однако в одной из последующих работ А. П. Виноградовым, О. И. Кропотовой, Ю. Л. Орловым и В. А. Гриненко [8] были приведены результаты двух определений изотопного состава карбонадо (черного цвета) из Бразилии с необычным изотопным составом ($\delta C^{13} = -2,8\%$), по поводу чего авторы отметили, что «отличие изотопного состава этих разновидностей алмазов может объясняться двумя причинами: либо источники углерода карбонадо иные, чем обычных алмазов, либо при образовании карбонадо имеет место какой-то существенно иной механизм образования, сопровождающийся к тому же фракционированием изотопов углерода». В. Г. Васильевым, В. В. Ковальским и Н. В. Черским [4] в связи с этим было сделано предположение, что, возможно, и другие окрашенные разновидности алмазов имеют изотопный состав, отличный от установленной средней величины $\delta C^{13} = -0,6\%$.

¹ В отечественной литературе по алмазам почему-то получила распространение ссылка на работу Нейгауза и Мейера [46], хотя там имеется лишь краткое упоминание о различии C^{13}/C^{12} алмазов и органического вещества со ссылками на первоисточники: работу Г. Крейга и известную обзорную работу К. Ранкамы.

Экспериментальные данные

По предложению В. В. Ковальского [19] в нашей лаборатории был проанализирован изотопный состав углерода серии предоставленных им окрашенных алмазов из Якутии (табл. 1)¹. Как видно из табл. 1, наряду с величинами, обычными для алмазов, зафиксированы значения δC^{13} , отличающие заметному обогащению алмазов изотопом C^{12} . Все четыре кристалла из месторождения Эбелях обогащены легким изотопом (δC^{13} от $-2,14$ до $-2,22\%$). Среди алмазов из трубки «Мир», где ранее проанализированный бесцветный образец имел $\delta C^{13} = -0,54\%$ [9], нами в трех окрашенных образцах определен аналогичный изотопный состав ($\delta C^{13} = -0,50$; $-0,59$ и $-0,61\%$), но там же обнаружен алмаз, отличающийся аномально высокой концентрацией легкого изотопа ($\delta C^{13} = -3,23\%$).

Таблица 1

Изотопный состав окрашенных разновидностей якутских алмазов

Месторождение	Окраска	Вес кристалла, мг	δC^{13} , %
Трубка «Мир»	Серая	82,5	-3,23
»	»	66,7	-0,59
»	»	57,0	-0,61
Трубка «Айхал»	Зеленовато-желтая	56,0	-0,66
»	Желтовато-серая	55,0	-1,07
»	Серая	76,0	-0,79
»	»	48,0	-0,52
Месторождение Эбелях	Темно-серая	135,8	-2,14
»	Рыжевато-серая	56,0	-2,18
»	»	48,5	-2,22
»	»	33,0	-2,14

Таким образом, оказалось, что обогащенность алмазов изотопом C^{12} — достаточно распространенное явление. Характерно, что присуще оно, если исходить из до сих пор проанализированных образцов, именно окрашенным разновидностям.

На рис. 1 приведены в виде гистограммы опубликованные результаты анализа алмазов, заимствованные из работ Г. Крейга [20], Викмана [50], А. П. Виноградова с сотрудниками [9], О. И. Кропотовой [24], а также наши определения. Окрашенные разновидности, включая два образца карбонадо, определенные в работе [8], выделены зачернением.

Совершенно отчетливо проявляется следующая закономерность: в то время как бесцветным алмазам из различных месторождений свойственно удивительное единство изотопного состава, окрашенные разновидности характеризуются широким рядом значений δC^{13} : от $-0,5$ до $-3,2\%$. Все случаи особого обогащения алмазов легким изотопом C^{12} относятся к окрашенным кристаллам. При этом существенна не столько обогащенность

¹ Определения изотопного состава углерода проводились на масс-спектрометре МИ-1305 в режиме прецизионных измерений с двумя-тремя контрольными анализами. Вычисленная погрешность определения $\pm 0,02\%$. Подготовка проб осуществлялась на установке сжигания по методике, описанной ранее [11]. Величины δC^{13} отнесены к стандарту PDB и связаны с величиной C^{13}/C^{12} соотношением:

$$\delta C^{13} = \left(\frac{C^{13}/C^{12}}{1123,72 \cdot 10^{-5}} - 1 \right) \cdot 100\%.$$

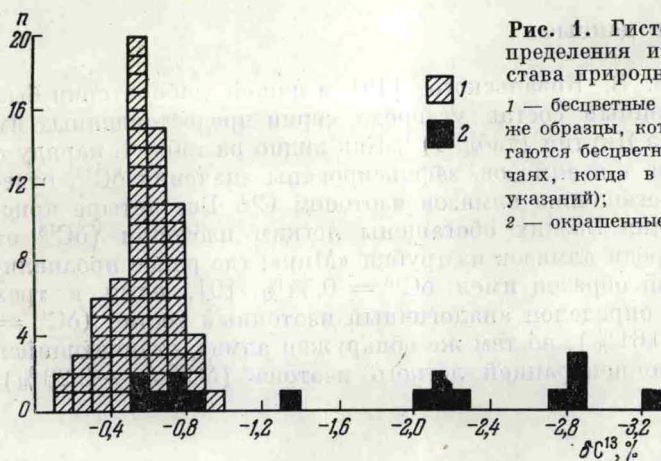


Рис. 1. Гистограмма распределения изотопного состава природных алмазов

1 — бесцветные алмазы, а также образцы, которые предполагаются бесцветными (в тех случаях, когда в описании нет указаний);
2 — окрашенные алмазы

цветных алмазов легким изотопом, сколько широкий диапазон вариаций их изотопного состава.

Очевидно, окрашенность алмазов и необычный изотопный состав их углерода находятся в определенной связи. Ниже мы попытаемся рассмотреть возможные ее причины.

Изотопные равновесия

Изотопный состав алмазов может служить индикатором исходного углерода. Однако прямые сопоставления опасны, так как в процессе кристаллизации возможно фракционирование изотопов, вследствие которого изотопный состав алмазов может оказаться отличным от изотопного состава углерода исходного вещества.

Термодинамические функции (β -факторы или отношение статсумм по состоянию), определяющие фракционирование изотопов в изотопно-обменных реакциях, для CO_3^{2-} , CO , CO_2 , и $\text{C}_{\text{алм}}$ были вычислены Юри [49], а для CH_4 — Г. Крейгом [20]. В последнее время появилась возможность более подробного термодинамического анализа углеродсодержащих систем. Недавно Боттинга [31] вычислил отношение статсумм для изотопных форм графита, а в нашей лаборатории А. А. Ивлевым решена задача определения β -факторов для многоатомных молекул углеводородов CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_5H_{12} , а также бензола и толуола.

Таким образом, теперь известны термодинамические изотопные эффекты и зависимости коэффициентов разделения α от температуры для большинства соединений углерода, которые могут быть причастны к образованию природных алмазов. Поэтому возникает принципиальная возможность установить термодинамически разрешенные температурные пределы образования алмазов из различных веществ или, наоборот, задаваясь температурой, оценить круг природных объектов, способных быть источником углерода алмазов.

Кривые зависимости от температуры коэффициентов разделения изотопов между углеродом алмазов и углеродом соответствующего соединения приведены на рис. 2. По оси ординат отложена величина $(\alpha - 1) \cdot 10^2$; параллельно оси проведена вертикальная шкала величин δC^{13} и указаны характерные пределы естественной распространенности изотопов в основных классах углеродсодержащих соединений. Так как $\delta_1 - \delta_2 = (\alpha - 1) \cdot 10^2$, обе шкалы отвечают одинаковому масштабу изменения изотопного состава. Шкалы совмещены таким образом, чтобы величина $\alpha = 1,000$, т. е. линия $\text{C}_{\text{алм}}$ на графике кривых фракционирования, отвечала среднему изотопному составу основной группы кристаллов алмаза ($\delta\text{C}^{13} = -0,6\%$) на графике природной распространенности.

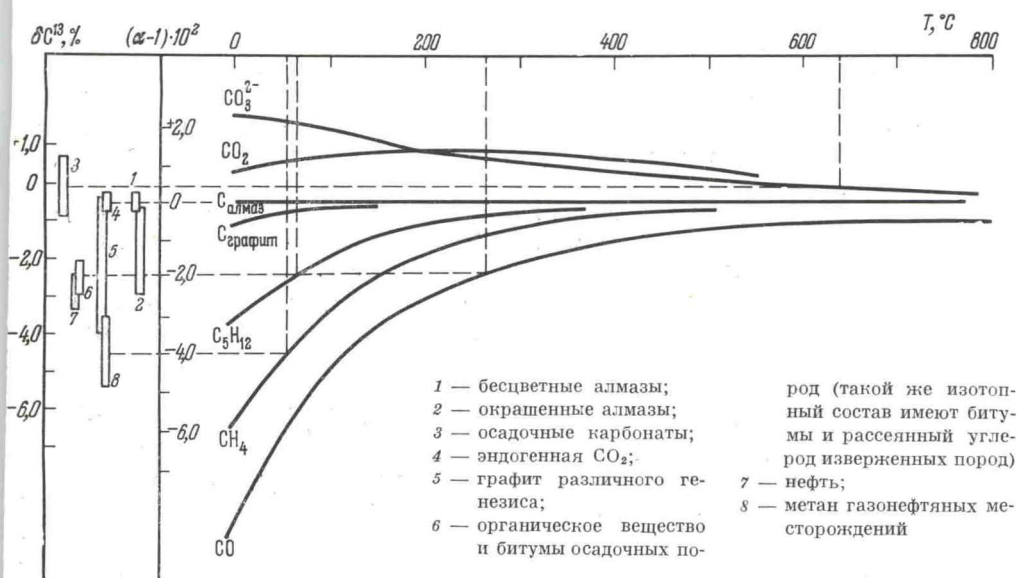


Рис. 2. Фракционирование изотопов углерода при образовании алмазов в изотопном равновесии с соединениями углерода: CO_3^{2-} , CO_2 , $\text{C}_{\text{графит}}$, C_5H_{12} , CH_4 , CO (к оценке возможности образования алмазов из различного типа исходных веществ). Природная распространенность изотопов углерода в основных классах углеродсодержащих веществ

Пользуясь этим графиком, можно определить, какова должна быть величина изотопного эффекта и при какой температуре могут образоваться алмазы со средним изотопным составом $\delta\text{C}^{13} = -0,6\%$ из различных природных материалов. Сместая шкалы α и δC^{13} , можно определить то же самое для алмазов любого изотопного состава.

Рассмотрим, исходя из диаграммы на рис. 2, возможные условия образования алмазов из различных соединений углерода, учитывая природную распространенность изотопов углерода и допустимые пределы их фракционирования.

Система $\text{CO}_2 - \text{C}_{\text{алм}}$. Изотопный состав компонентов равновесной системы определяется изотопным составом количественно преобладающего компонента и коэффициентом разделения изотопов между данным соединением и преобладающим компонентом. Если равновесие достигнуто, конкретный механизм образования алмаза не играет роли.

Разделение изотопов максимально при низких температурах и асимптотически уменьшается с ее повышением. При температуре 25°C $\alpha(\text{CO}_2/\text{C}_{\text{алм}}) = 1,014$, т. е. углерод алмаза на $1,4\%$ обогащен изотопом C^{12} относительно углерода CO_2 ; при температуре 300°C это обогащение составляет $0,8\%$, при еще более высоких температурах оно уменьшается до сотых долей процента.

Так как в системе $\text{CO}_2 - \text{C}_{\text{алм}}$ углерод алмазов обогащается изотопом C^{12} , изотопно-тяжелые алмазы (т. е. $\delta\text{C}^{13} = -0,6\%$) ни при каких условиях не могут синтезироваться из более легкой углекислоты.

Система $\text{C}_{\text{алм}} - \text{CO}$. Характерным отличием этой системы от рассмотренной выше является то, что при равновесии изотопного обмена в этой системе алмаз обогащается тяжелым изотопом углерода. Это значит, что система $\text{C}_{\text{алм}} - \text{CO}$ приобретает значение при рассмотрении возможного происхождения изотопно-тяжелых алмазов из изотопно-легкого исходного углерода. Чтобы алмазы в результате обмена приобрели изотопный состав, характеризующийся величиной $\delta\text{C}^{13} = -0,6\%$, при изотопном составе исходного (например, органогенного) углерода, в среднем равном

$\delta C_{\text{ср}}^{13} = -2,5\%$, обменная система должна характеризоваться коэффициентом разделения изотопов $\alpha = 1,018$. В системе $C_{\text{алм}} - \text{CO}$ подобное разделение возможно при температурах не выше 260°C (см. рис. 2).

Система $C_{\text{алм}} - \text{CH}_4$. Фракционирование в этой системе имеет то же направление, что и в системе $C_{\text{алм}} - \text{CO}$, но с меньшим коэффициентом разделения.

Система $C_{\text{алм}} - C_{\text{гр}}$. Разделение изотопов в этой системе незначительно (см. рис. 1), значит, алмазы могли образоваться только из графита аналогичного изотопного состава.

Система $\text{CO}_3^{2-} - C_{\text{алм}}$. Карбонаты в природе имеют довольно широкий диапазон изменения изотопного состава. Это осложняет однозначный анализ данной системы, так как в природе можно подобрать карбонаты такого же изотопного состава, как у алмазов.

До температуры приблизительно 600°C фракционирование в системе $\text{CO}_3^{2-} - C_{\text{алм}}$ достаточно для смещения изотопного состава углерода из области значений, типичных для осадочных карбонатов ($\delta C^{13} = -0,1\%$), в область значений δC^{13} , характерных для алмазов ($\delta C^{13} = -0,6\%$).

Образование изотопно-легких разновидностей алмазов в системе $\text{CO}_3^{2-} - C_{\text{алм}}$ невозможно.

Система $C_{\text{алм}} - C_{\text{орг}} (C_5H_{12})$. На этой системе следует остановиться, так как некоторые исследователи допускают возможность образования алмазов из органического вещества осадочных пород и нефти [4].

Как упоминалось, нами с А. А. Ивлевым изучалось разделение изотопов углерода в системе $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10}$. В этой системе с увеличением молекулярного веса гомологов коэффициент разделения α между соседними парами уменьшается. Например, если в системе $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$ при 25°C $\alpha = 1,0162$, то в системе $\text{C}_4\text{H}_{10} - \text{C}_5\text{H}_{12}$ коэффициент разделения при тех же условиях равен 1,0018. Это значит, что способность к изотопному обмену в высокомолекулярных соединениях выравнивается. Поэтому есть основания полагать, что термодинамические функции наиболее высокомолекулярного из рассчитанных до сих пор соединений, а именно C_5H_{12} , с достаточной степенью точности характеризуют поведение в изотопно-обменных реакциях высокомолекулярных органических соединений вообще (нефти, органического вещества).

На рис. 2 зависимость коэффициента изотопного обмена $C_{\text{алм}} - \text{C}_5\text{H}_{12}$ от температуры представлена соответствующей кривой, которую можно интерпретировать как температурную зависимость $C_{\text{алм}} - C_{\text{орг}}$ или $C_{\text{алм}} - C_{\text{нефть}}$. Из графика следует, что в условиях изотопного равновесия алмаз с изотопным составом $\delta C^{13} = -0,6\%$ в диапазоне приемлемых температур (равновесная температура составляет 80°C) не может образоваться из органического вещества или нефти с характерными для них значениями δC^{13} в пределах от $-2,4$ до $-3,4\%$. Новообразование изотопно-легких разновидностей алмазов за счет органического углерода не запрещено во всем диапазоне температур выше 250°C . Результаты проведенного выше анализа равновесных систем подытожены в табл. 2.

В целом алмазы по изотопному составу не могут заметно отличаться от исходного углерода. В предельном случае, т.е. при наиболее низких температурах, отклонение δC^{13} алмазов от величины δC^{13} исходного углерода может составить в зависимости от характера обменной системы $\pm 0,5\%$.

Теоретический анализ термодинамической устойчивости алмазов [23, 42, 46] и опыты по искусственному синтезу [2, 5] показывают, что кристаллизация алмазов осуществляется в условиях высоких давлений ($P > 50 \text{ кбар}$) и температур ($T > 1500^\circ \text{C}$). В этих условиях изотопно-тяжелые алмазы ($\delta C_{\text{ср}}^{13} = -0,6\%$) практически могут образовываться

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

6—16 час, и получили вначале увеличение оптической плотности, а при последующем облучении — изменение цвета кристаллов.

В облученных кристаллах возникает широкая полоса поглощения между 1,65 и 2,4 эв с максимумом около 1,68 эв и постепенно увеличивающимся поглощением от 2,9 эв до сплошного (4,1 эв) [34]. Г. О. Гомон [16] указывает на возникновение после облучения бесцветного кристалла полосы 5033 Å, обычно присутствующей в природных окрашенных алмазах.

Теоретически было показано, что изолированная нейтронная вакансия в совершенной кристаллической структуре алмаза может дать полосу поглощения около 2,0 эв, объясняющую голубую окраску [36]. Чемпион [32, 33] в серии работ развил теорию, согласно которой особенности физических свойств алмазов, в том числе спектры люминесценции и поглощения, можно поставить в соответствие с присутствием и распределением в кристаллах вакансий и междоузельных атомов.

Интересные данные были получены при изучении ЭПР-спектров алмазов. Бесцветные, чистой воды разновидности алмазов, имеющие край ультрафиолетового поглощения 2200 Å, т. е. алмазы I типа, по Робертсону [48], не дают сигнала ЭПР. В других образцах удается идентифицировать спектр ЭПР по атому примеси, например азоту или бору [39]. Окрашенные алмазы дают в отличие от бесцветных весьма сложный, не поддающийся расшивке спектр ЭПР. Но самое интересное, что бесцветные алмазы после облучения приобретают вместе с окраской спектр ЭПР, по характеру весьма напоминающий спектр ЭПР естественно окрашенных алмазов [16]. Спектры подвергшихся облучению алмазов содержат интенсивную линию с g -фактором, близким к свободному электрону [27], что можно интерпретировать как результат взаимодействия неспаренного электрона со смещенным атомом углерода.

Таким образом, есть основания считать, что окраска алмазов может быть обусловлена дефектами структуры независимо от наличия химических примесей. Вопрос о том, вызвана ли окраска структурными дефектами или химическими примесями, имеет принципиальное значение, так как в первом случае объяснение окраски следует искать в термодинамических условиях кристаллизации алмазов, а во втором — в особенностях химического состава среды.

В приведенных выше примерах смещение атомов углерода в решетках алмазов вызывалось бомбардировкой их частицами высокой энергии. Мы полагаем, что при кристаллизации природных алмазов, протекающей в условиях весьма высоких температур, аналогичные по характеру дефекты создаются за счет теплового движения атомов. Принимая это, явлению окраски можно придать весьма простую термодинамическую интерпретацию.

Как известно, состоянию равновесия отвечает минимум свободной энергии. Последняя связана с внутренней энергией U , температурой T и энтропией S соотношением: $F = U - TS$. Внутренняя энергия кристалла минимальна при правильном расположении атомов в узлах решетки. Иначе говоря, низкому содержанию дефектов благоприятствует кристаллизация в условиях термодинамического равновесия. Роль температуры двояка: повышение температуры способствует скорейшему достижению равновесия, но за счет увеличения члена TS минимум свободной энергии, т. е. термодинамически устойчивое состояние, достигается при известной доле беспорядка, мерой которого служит энтропия S . Энтропия уменьшается, если равновесие сдвинуто далеко в сторону образования данного кристалла. Для алмаза это означает увеличение давления. Таким образом, минимуму дефектов в алмазах отвечает кристаллизация их при максимальных давлениях и оптимальных температурах, достаточных для достижения равновесия за время кристаллизации.

Если под этим углом зрения рассматривать формирование окраски

алмазов, то очевидно, что бесцветные алмазы, т. е. содержащие минимум дефектов, кристаллографически совершенные, как правило, не люминесцирующие и не дающие спектров ЭПР, образуются при особо высоких давлениях в $P-T$ области глубокой термодинамической устойчивости алмазов. Окрашенные, т. е. поглощающие в видимой части спектра, люминесцирующие и ЭПР-активные кристаллы, имеют в значительной степени искаженную решетку. Они формируются в менее благоприятных условиях — при меньших давлениях, вблизи границы устойчивости системы алмаз — графит.

Многие исследователи указывают на явную связь морфологии и окраски алмазов. Бесцветные, чистой воды кристаллы, как правило, имеют правильную изометрически развитую форму [26]. Окрашенные алмазы чаще представляют собой поликристаллические сростки. М. А. Гневушев с соавторами [14] отмечают: «Связь между цветом алмаза, зависящим от наличия примесей (разрядка моя. — Э. Г.), и особенностями его формы несомненна. Примеси приводят или к полному изменению габитуса (возникновение кубических кристаллов вместо обычных для якутских алмазов кристаллов октаэдрического или ромбододекаэдрического габитуса), или к развитию граней куба и возникновению своеобразного тригонального узора на гранях октаэдра». В частном случае возможно влияние примесей на габитус кристаллов, поскольку внедрение чужеродных атомов в решетку создает дефекты структуры. Но следует учитывать, что бесцветные кристаллы нормального габитуса также часто содержат значительное количество примесей, особенно Si, Al, B, N. Несомненно, более естественным является объяснение особенностей морфологии окрашенных алмазов особенностями условий их кристаллизации.

Если концентрация дефектов особенно велика, то соответствующие участки можно рассматривать как частично графитизированные. По-видимому, именно такое понимание следует вкладывать в предположение о том, что буровато-коричневая и дымчато-серая окраска некоторых вилюйских алмазов «обусловлена присутствием в алмазе бесчисленных мельчайших частиц (хлопьев) графита» [1, стр. 115], или в объяснение дымчатой окраски некоторых уральских алмазов [22] и фиолетовых алмазов трубки «Мир» [14] за счет содержания в них «тонкодисперсно рассеянного графита». Дальнейшее увеличение концентрации дефектов приводит к появлению черной окраски, тушению люминесценции и исчезновению сигнала ЭПР, т. е. свойствам, характерным для алмазов типа карбонадо [40, 16].

В целом вопрос о характере дефектов, служащих центрами захвата, и их колебательном спектре весьма сложен. Нам важно лишь подчеркнуть принципиальное различие в условиях образования бесцветных и окрашенных алмазов, вытекающее из рассмотренной интерпретации природы окраски алмазов.

Механизм формирования алмазов

Из сказанного пока не ясна связь изотопного состава и окраски алмазов. Причинной связи тут и не может быть. Однако в том и другом случае дело сводится к условиям кристаллизации. Следовательно, объяснение особенностей изотопного состава окрашенных кристаллов следует искать в механизме формирования алмазов. В синтезе природных алмазов, как мы пытались показать, решающую роль играет гидродинамический фактор, а именно явление кавитации [12]. На этом следует остановиться, поскольку речь идет не об общепринятом представлении. Отличительной особенностью предложенного механизма является то, что необходимые для синтеза алмазов сверхвысокие давления и температуры возникают не во всем объеме окружающей среды, а лишь в отдельных точках.

Кавитация возникает в потоке при резкой смене градиентов давлений.

Способность к кавитации принято характеризовать числом кавитации:

$$Q = \frac{P_0 - P}{\frac{1}{2}\rho u^2}, \quad (1)$$

где P_0 — начальное давление в жидкости, P — давление, при котором газ полностью растворен (для гомогенной жидкости — давление парообразования), u — скорость потока, ρ — плотность флюида.

При некотором начальном давлении P_0 поток представляет однофазный флюид — газ полностью растворен. Снижение давления ниже критического уровня (или соответствующее увеличение скорости потока) приводит к образованию первичных пузырьков газа. Если затем давление вновь возрастает, причем раньше, чем газовые пузырьки объединятся в сплошную фазу, произойдет схлопывание пузырьков. Критическое значение числа кавитации Q^* обычно лежит в диапазоне значений $0,35 < Q^* < 1,0$.

При схлопывании поверхность пузырька стягивается к центру со скоростью, нарастающей по степенному закону. Первоначальная потенциальная энергия пузырька переходит в кинетическую и выделяется в очень небольшом объеме, практически в точке схождения. Вследствие этого плотность энергии (давление) в этой области многократно возрастает по сравнению с первоначальной. Теоретически это явление рассматривается как сферически сходящаяся к центру ударная волна.

В технике кавитация известна как вредное явление, служащее причиной разъедания и разрушения лопастей гребных винтов, турбин, деталей насосов и трубопроводов. Кавитационной коррозии подвергаются материалы со статическим пределом текучести $10^4 - 10^5$ кг/см², причем работающие в жидкости, находящейся под давлением 1 атм. При начальном давлении в жидкости порядка 10 000 атм на фронте сходящейся ударной волны при схлопывании пузырьков может быть достигнуто давление свыше 1000 кбар.

Одновременно как результат процесса адиабатического сжатия происходит нарастание температуры. Абсолютная температура T на фронте сферически сходящейся ударной волны удовлетворяет уравнению [3]:

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{R_0}{R} \right)^{\frac{3\gamma-3}{\gamma}}, \quad (2)$$

где R_0 и R — начальный и текущий радиусы пузырька; T_0 — температура среды, γ — показатель адиабаты, приблизительно равный 1,4.

При начальной температуре $T_0 \simeq 1000^\circ\text{C}$ быстро сжимаемое вещество газонаполненного пузырька может быть нагрето до температуры в несколько тысяч градусов.

Таким образом, при соответствующих исходных параметрах процесса механизм кавитации позволяет достичь в области сжатия давлений и температур, удовлетворяющих P — T -условиям синтеза алмазов. Принципиально важно здесь, что при этом сам расплав остается в условиях умеренных температур и давлений. Это позволяет разрешить одну из наиболее существенных трудностей, которая возникает при рассмотрении проблемы происхождения алмазов. Так как теоретические и экспериментальные данные указывают, что кристаллизация алмаза осуществляется в условиях высоких давлений ($P > 50$ кбар) и температур ($T > 1500^\circ\text{C}$), геологи, естественно, обращались к таким моделям кимберлитового процесса, которые бы обеспечили развитие необходимых условий в магматическом расплаве. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что в природе отсутствует подходящий механизм для достижения давлений свыше 50 кбар. Но самое главное, из анализа минералогических равновесий следует, что породы, в том числе кимберлиты, вообще не испытывали давлений свыше 20—25 кбар [12]. Таким образом, необходимо было объяс-

нить, как кристаллы алмаза оказались вкрапленными в породу, которая сама не несет следов нагрузок, необходимых для синтеза алмазов.

Кавитационный механизм не только разрешает эту проблему в принципе, но принимая во внимание реальные геологические условия синтеза алмазов, позволяет указать некоторые конкретные параметры этого процесса.

Энергия, выделяющаяся при схлопывании сферического пузырька, пропорциональна начальному давлению [18]:

$$E = \frac{P_0 4\pi R_0^3}{3} \quad (3)$$

Показателем начального давления является давление кристаллизации наиболее барофильных минералов-спутников алмаза, прежде всего пирона. Так как пироп кристаллизуется при давлении ~ 20 кбар, начальное давление должно быть больше 20 кбар. Эту величину следует рассматривать как минимальное значение P_0 , при котором энергия ударной волны становится достаточной для кристаллизации алмаза.

Скорость движения расплава, отвечающая режиму начальной кавитации, определяется из выражения (1) для числа кавитации. Принимая $Q^* = 0,5$ и учитывая $P_0 \sim 20$ кбар и $P = 11$ кбар, находим, что скорость потока $u \simeq 1200$ м/сек.

Температурные условия в расплаве имеют оптимальные пределы. После схлопывания пузырька происходит рассеяние ударной волны, сопровождающееся быстрым падением давления в точках кавитации. Если после снятия давления кристалл окажется в расплаве с высокой температурой, решетка алмаза перестроится в графит. Чтобы алмаз был закален в метастабильное состояние, температура среды не должна превышать 1200°C , что отвечает верхней границе устойчивости алмаза при низких давлениях.

Нижний температурный предел лимитируется вязкостью магмы. Задачу о схлопывании сферической полости с учетом вязкости жидкости исследовал Е. И. Забабахин [17]. Динамика процесса в этом случае зависит от величины числа Рейнольдса:

$$Re = \frac{R_0}{\nu} \sqrt{\frac{P_0}{\rho}}, \quad (4)$$

где $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость. Вязкость препятствует ускорению жидкости. При некоторой величине $Re < Re^*$, где Re^* — критическое число, кумуляция энергии полностью устраняется вязкостью. Критическое значение числа Рейнольдса $Re^* = 8,4$. При $T = 1000^\circ\text{C}$ оливинно-базальтовый расплав имеет динамическую вязкость η порядка 10^5 пуаз [25] и ν порядка $2 \cdot 10^4$. Принимая $P_0 = 20$ кбар, $\rho = 2,5$ г/см³ и $R_0 = 10$ см, получим $Re \sim 50$, значительно превосходящее критическую величину. Однако при $T = 700^\circ\text{C}$ вязкость возрастает до такой степени, что для реально допустимых начальных радиусов числа Рейнольдса становятся ниже критических. Таким образом, оптимальная температура расплава, очевидно, близка к 1000 — 1100°C . При этом давление в нем должно быть ~ 20 кбар, а скорость движения магмы ~ 1200 м/сек.

Еще раз подчеркнем, что сами по себе эти условия никоим образом не отвечают условиям синтеза алмаза. Но возникновение режима кавитации в таком расплаве приводит к образованию в отдельных точках сверхвысоких давлений и температур, обеспечивающих синтез алмаза в области его глубокой термодинамической устойчивости.

Можно показать, что с изложенных позиций находят естественное объяснение многие свойства природных алмазов и особенности их распределения в коренных месторождениях: значительные размеры и кристаллографическое совершенство природных алмазов; присутствие алмазов в породе, как правило, в виде единичных кристаллов, равномерно распре-

деленных в породе; наличие пустых и алмазоносных трубок, приуроченных к одному подводющему каналу; кристаллографическая и морфологическая специфичность алмазов в разных трубках; парагенез алмаза с муассанитом, пиропом и т. д. [12].

В данном случае нас интересует объяснение окраски алмазов и связи ее с изотопным составом углерода. Из существа механизма кавитации вытекает, что алмазы образуются из углеродсодержащего вещества газовых пузырьков. Газовую фазу кимберлитовой магмы составляет углекислота. В карбонатной форме она повсеместно присутствует в кимберлитах. А. П. Виноградов с сотрудниками [9] исследовали ее изотопный состав и установили величину $\delta C^{13} = -0,68\%$, что практически тождественно изотопному составу основной группы алмазов (изотопно-тяжелых; $\delta C^{13} = -0,6\%$). Источником этой углекислоты служит концентрированная форма углерода мантии. Как мы показали ранее [10, 11], исходя из предположения о двух линиях эволюции углерода мантии, углерод в такой форме характеризуется величиной $\delta C^{13} \approx -0,7\%$. В отличие от рассеянной формы углерода, выносящегося в земную кору только в составе интрузий и имеющего по аналогии с каменными метеоритами $\delta C^{13} = -2,2\%$, углерод в концентрированной углистой форме более реакционноспособен и в процессе дегазации и выплавления мантии выносится в земную кору в виде газообразных соединений: CO, CO₂, CH₄. Вследствие этого не только алмазы, но и другие эндогенные минералы, генетически связанные с продуктами дегазации мантии, имеют изотопный состав углерода, близкий к $\delta C^{13} = -0,7\%$, например: карбонаты ($\delta C^{13} = -0,6\%$ [7]), вулканическая CO₂ ($\delta C^{13} = -0,8\%$ [29]), ювенильный метан ($\delta C^{13} = -0,25 - 1,0\%$ [13]). В целом углерод земной коры, образовавшийся, как показал А. П. Виноградов [6], в подавляющей части за счет продуктов дегазации мантии, также тяжелый ($\delta C^{13}_{\text{ср}} \approx -0,5\%$ [10]).

Принадлежность углерода алмазов и углекислоты кимберлитов к эндогенной форме подчеркивается еще и тем, что изотопный состав их заметно отличается от изотопного состава других распространенных в земной коре соединений углерода, например органического вещества ($\delta C^{13} = -2,5\%$), нефти ($\delta C^{13} = -2,9\%$), природного газа ($\delta C^{13} = -4,1\%$), карбонатов ($\delta C^{13} = +0,01\%$) и т. д.

Удивительная близость изотопного состава бесцветных алмазов из самых различных месторождений мира служит еще одним доказательством того, что исходный для этих алмазов углерод не связан с какими-либо локальными источниками, а имеет общую природу, т. е. это углерод эндогенной углекислоты мантии.

Образование алмазов за счет сжатия углекислоты в точках кавитации — основной, но не единственно возможный путь. Дело в том, что при схлопывании пузырька возникает отраженная от фокуса обратная ударная волна. Поэтому высокие давления и температуры образуются в ближайшей окрестности от точек схождения. Именно вследствие этого происходит упомянутое выщербливание поверхности металлических деталей, работающих в кавитирующей жидкости. Можно предположить, что при схлопывании пузырька вблизи поверхности какого-либо углеродистого материала, например графита, создаются $P-T$ -условия, достаточные для полиморфного превращения графита в алмаз. Возможность непосредственной перестройки решетки графита в алмаз была доказана Л. Ф. Верещагиным с сотрудниками [5]. Конечно, вероятность создания подходящих $P-T$ -условий на периферии пузырька значительно меньше, чем в точках кавитации, но все же часть алмазов, хотя и заведомо незначительная, может синтезироваться таким путем. Очевидно и другое — в общем случае энергии, передаваемая на поверхность твердого материала расходящейся ударной волной, составляет лишь незначительную часть энергии, выделяющейся в области схлопывания пузырька.

Графиты в зависимости от генезиса могут иметь различный изотопный состав. В графитоносных гнейсах и кристаллических сланцах докембрийского фундамента Швеции Гавелин [41] определил δC^{13} от $-1,54$ до $-3,19\%$ при средней величине $\delta C^{13} = -2,45\%$. Ландергрэн [45], исследовавший графиты, находящиеся в ассоциации с железистыми кварцитами и известняками, получил величины δC^{13} от $-0,67$ до $-1,12\%$. Исключительное разнообразие изотопного состава углерода показали графиты из пород щелочно-ультраосновных массивов Кольского п-ова и Кузнецкого Алатау. Данные, полученные нами на материале, предоставленном И. А. Петерсилье, показывают, что диапазон вариаций δC^{13} составляет от $-0,72$ до

Таблица 3

Изотопный состав некоторых исследованных графитов

Образец	Местоположение	$\delta C^{13}, \%$
Карбоцер из натролитизированной полевошпат-нефелиновой жилы, зона рискорритов	Хибины, гора Кукисумчорр	-2,56
Графит с эгирином из эгирин-апатит-натролитовой жилы	Хибины, гора Юкспор	-1,52
Графит в пегматите	Хибины, ущелье Гакмана	-1,37
Шунгит из мелкоплойчатого черного сульфидного сланца, вулканогенно-осадочная толща (Pt_2)	Печенга, оз. Пороярве	-2,89
Углистый филлит, вулканогенно-осадочная толща (Pt_2)	То же	-2,94
Графит в мелкоконкреционном кианитовом сланце	Центральные Кейвы, гора Тепыш-Маток	-2,92
Графит из сповидно-волокнистого кианитового сланца	Центральные Кейвы, гора Шуурурта	-4,70
Рассеянный углерод из трахитоидного хибинита	Хибины, хибинитовый карьер	-1,93
То же	То же, из другого участка	-1,98
Графит из измененного уррита	Кня-Шалтырский массив	-1,40
Графит из уррита	» »	-1,37
Углеродистое вещество в метаморфизованном известняке (Cm_1)	» »	-2,07
Графит с нефелином из измененного уррита	» »	-1,54
Графит с нефелином	» »	-1,37
Графит в микроклине	Сахарйокский массив	-0,76
» »	То же, из другого участка	-0,72
Графит в полевопшпате с нефелином и молибденитом	Хибины, хребет Техтарвумчорр	-1,43

$-4,70\%$ (табл. 3). Таким образом, в отличие от растворенной углекислоты графит и другой углеродистый материал, присутствующий в расплаве, имеет весьма пестрый изотопный состав.

Все изложенное относительно изотопного состава, природы окраски и механизма формирования алмазов позволяет сформулировать общее представление о происхождении окрашенных алмазов.

Алмазы, образующиеся из углерода CO_2 -содержащих пузырьков под действием сферически сходящейся ударной волны, находятся в наиболее благоприятных условиях, с точки зрения их кристаллизации. При большом начальном давлении и радиусе кавитационных пузырьков энергия, концентрирующаяся в точках схождения, обеспечивает создание максимальных температур и давлений. Поэтому кристаллизация осуществля-

ется в равновесии, которое далеко сдвинуто в сторону устойчивости решетки алмаза. Такие алмазы содержат минимальное число структурных дефектов. Граница их поглощения соответствует далекой ультрафиолетовой области, т. е. они бесцветны, не люминесцируют и не дают спектров ЭПР, если, конечно, это не вызывается присутствием химических примесей. Поскольку исходным для них является углерод газовой фазы магмы, т. е. глубоко гомогенизированный и однородный по химическому составу и происхождению материал, эти алмазы отличаются исключительно однородным изотопным составом ($\delta C^{13} = -0,6\%$).

Другая часть алмазов образуется при менее благоприятных условиях в смысле давлений и температур, например, если энергия сжатия пузырьков углекислоты была недостаточно велика. Помимо углекислоты источником углерода могут быть графиты. Способ их вовлечения в процесс алмазообразования существенно отличен. Преобразование графита, как и другого углеродистого материала, в алмаз происходит под действием отраженной от точек кавитации обратной ударной волны. Давления и температуры, достигаемые под действием такой расходящейся волны, принципиально всегда значительно меньше давлений и температур, развивающихся в фокальной области сходящейся ударной волны. $P-T$ -параметры в этих случаях отвечают пограничной области устойчивости системы графит — алмаз. Решетка образовавшихся таким путем алмазов содержит относительно большое число нерегулярностей, вследствие чего образуются центры захвата, обуславливающие широкий спектр поглощения и люминесценции алмазов. Если линии поглощения отвечают видимой части спектра, алмазы оказываются окрашенными независимо от присутствия в них хромофорных примесей. Поскольку исходным углеродом для них может служить как углекислота пузырьков, так и любой графитистый материал в расплаве, изотопный состав окрашенных алмазов колеблется в широком диапазоне величин δC^{13} , характерном для всего многообразия углеродсодержащих веществ, которые могут оказаться в сфере развития кимберлитового процесса.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности им. И. М. Губкина

ЛИТЕРАТУРА

1. Алмазы Сибири. Под ред. А. П. Бурова и В. С. Соболева. Госгеолтехиздат, 1957.
2. Ф. П. Банди, Г. Т. Холл, Г. М. Стронг, Р. Г. Венторф. Искусственные алмазы.— Усп. физ. наук, 1955, вып. 4, № 57.
3. Г. Биркгоф, Э. Сарангонелло. Струи, следы и каверны. Изд-во «Мир», 1964.
4. В. Г. Васильев, В. В. Ковальский, Н. В. Черский. Происхождение алмазов. Изд-во «Недра», 1968.
5. К. Ф. Верещагин, Я. А. Калашников, Е. М. Фекличев и др. К вопросу о механизме полиморфного превращения графита в алмаз.— Докл. АН СССР, 1965, 162, № 5.
6. А. П. Виноградов. Газовый режим Земли.— В кн.: Химия земной коры. Т. II. Изд-во «Наука», 1964.
7. А. П. Виноградов, О. И. Кропотова. Об изотопном фракционировании углерода в геологических процессах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
8. А. П. Виноградов, О. И. Кропотова, Ю. Л. Орлов, В. А. Гриненко. Изотопный состав кристаллов алмаза и карбонадо.— Геохимия, 1965, № 12.
9. А. П. Виноградов, О. И. Кропотова, В. И. Устинов. Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным C^{12}/C^{13} .— Геохимия, 1965, № 6.
10. Э. М. Галимов. Об эволюции углерода Земли.— Геохимия, 1967, № 5.
11. Э. М. Галимов. Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во «Недра», 1968.
12. Э. М. Галимов. Кавитация — механизм синтеза природных алмазов.— Геохимия 1972. Изв. АН СССР сер. геол. VI 1973.
13. Э. М. Галимов, И. А. Петерсилье. Изотопный состав углерода метана, изолированного в порах и полостях некоторых изверженных минералов.— Докл. АН СССР, 1967, 176, № 4.
14. М. А. Гневушев, Л. М. Красов, Ю. В. Дуботовко, Н. Н. Дьякова. Об окраске якутских алмазов.— В кн.: Алмазы Якутии (петрография, минералогия и геология). Изд-во АН СССР, 1961.

15. Г. О. Гомон. Спектры поглощения алмазов.— Оптика и спектроскопия, 1960, вып. 3, № 8.
16. Г. О. Гомон. Алмазы. Оптические свойства и классификация. Изд-во «Машиностроение», 1966.
17. Е. И. Забазин. Заполнение пузырьков в вязкой жидкости.— Прикл. матем. и мех., 1960, 24, вып. 6.
18. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Изд-во АН СССР, 1960.
19. В. В. Ковальский, Э. М. Галимов, В. С. Прохоров. Изотопный состав углерода окрашенных разновидностей Якутских алмазов.— Докл. АН СССР, 1972.
20. Г. Крейг. Геохимия стабильных изотопов углерода.— В кн.: Изотопы в геологии. ИЛ, 1954.
21. О. И. Кропотова. Распределение изотопов углерода в кимберлитах и карбонатах Сибири в связи с вопросами генезиса алмазов и карбонатитов. Автореф. канд. дисс. М., 1967.
22. А. А. Кухаренко. Алмазы Урала. Госгеолтехиздат, 1955.
23. О. И. Лейпунский. Об искусственных алмазах.— Усп. хим., 1939, 8, вып. 10.
24. В. А. Милашев. Петрохимия кимберлитов Якутии и факторы их алмазоносности. Л., изд-во «Недра», 1965.
25. А. Ригман. Вулканы и их деятельность. Изд-во «Мир», 1964.
26. В. С. Соболев. Геология месторождений алмазов Африки, Австралии, острова Борнео и Северной Америки. Госгеолтехиздат, 1951.
27. В. И. Спицын, Г. И. Пирогова. Исследование воздействия радиации на якутские алмазы.— Изв. СО АН СССР, 1965, № 3, вып. 1.
28. В. И. Спицын, Г. И. Пирогова, В. Е. Рожкова. Спектры поглощения алмазов, облученных медленными нейтронами.— Алмазы, науч.-техн. реф. сб., 1969, вып. 1.
29. В. А. Трофимов. Изотопный состав углерода магматических пород.— Докл. АН СССР, 1952, 85, № 1.
30. Е. В. Францессон, Б. Г. Лугц. О находке графитосодержащего пиропового перидота в кимберлитовой трубке «Мир».— Докл. АН СССР, 1970, 191, № 6.
31. Y. Bottinga. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite—carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapour.— Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33, № 1.
32. F. C. Champion. Some physical consequences of elementary defects in diamonds.— Proc. Roy. Soc. A., 1956, 234, № 1199.
33. F. C. Champion. Electronic properties of diamond. London, Butterworths, 1963.
34. C. D. Clark, R. W. Ditchburn, H. B. Dyer. The absorption spectra of natural and irradiated diamonds.— Proc. Roy. Soc. A, 1956, 234, № 1198.
35. Colour effects in diamonds.— New Scientist, 1959, 6, № 150, 576.
36. C. A. Coulson, M. J. Kearsley. Colour centres in irradiated diamonds. I.— Proc. Roy. Soc. A., 1957, 241, 1227.
37. R. A. Dgdalt. The colouring of diamonds by neutron and electron bombardment.— Brit. J. Appl. Phys., 1953, 4, № 11.
38. U. B. Dyer, I. G. Matthews. The fluorescence of diamond.— Proc. Roy. Soc. A, 1958, 243, № 1234.
39. H. B. Dyer, F. A. Roal, L. Du Preez, I. H. W. Loubser. Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond.— Philos. Mag., 1965, 11, № 112.
40. C. R. Fettke, F. C. Sturges. Note on the structure of carbonate or black diamond.— Amer. Mineralogist, 1933, 18, № 4.
41. S. Gavelin. Variations in isotopic composition of carbon from metamorphic rocks in Norhtern Sweden and their geological significance.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 4.
42. A. A. Giardini, I. E. Tydings. Diamond synthesis: observation on the mechanism of formation.— Amer. Mineralogist, 1962, 47, № 11—12.
43. I. G. Hamilton, T. M. Putnam, M. L. Ehrmann. Effect of heavy charged particle and fast neutron irradiation of diamond.— Amer. Mineralogist, 1952, 37, № 11—12.
44. F. Herman. Calculated of the energy band structure of the diamond and germanium crystals by the method of orthogonalized plane waves.— Phys. Rev., 1954, 93, № 6.
45. S. Landergren. The content of C¹³ in the graphite-bearing magnetite ore and associated carbonate rocks in the Norberg Mining District, Central Sweden.— Geol. fören. i Stockholm förhandb, 1961, 83, № 2.
46. A. Neuhaus, H. Meyer. Die Synthese des Diamanten. II.— Angew. Chem., 1957, 69, № 17.
47. P. Pringsheim. Reversible bleaching of a band in the absorption spectrum of diamond.— Phys. Rev., 1953, 91, № 3.
48. R. Robertson, I. I. Fox, A. E. Martin. Two types of diamond.— Philos. Trans. Roy. Soc. A, 1934, 232, № 719.
49. H. C. Urey. The thermodynamic properties of isotopic substances.— J. Chem., Soc., 1947, 8, 526.
50. F. E. Wickman. The cycle of carbon and stable isotopes.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 9, № 3.